

Instituto Politécnico de Beja

Escola Superior Agrária

Mestrado em Engenharia Alimentar

**Integração de processos de separação por membranas
na valorização do soro de cabra**

**Aplicação de métodos de ultrafiltração e nanofiltração em
modo de recirculação total, concentração e diafiltração**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Alimentar

David José Chaveiro da Silva Azedo

Beja

2018

Instituto Politécnico de Beja

Escola Superior Agrária

Mestrado em Engenharia Alimentar

**Integração de processos de separação por membranas
na valorização do soro de cabra**

**Aplicação de métodos de Ultrafiltração e Nanofiltração em
modo de recirculação total, concentração e diafiltração**

**Apresentação e discussão da dissertação na Escola Superior Agrária do
Instituto Politécnico de Beja, para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Alimentar**

Elaborado por:

David José Chaveiro da Silva Azedo

Orientado por:

Professora Doutora Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo

Beja

2018

“Mas se um dia a morte vem,
ela deixa sempre alguém,
com saudades a chorar”
(João Brasa – Fadista)

Ao meu falecido Pai

Agradecimentos

O meu trabalho durante este estudo, não resultou apenas do meu esforço e da minha dedicação individual. Um conjunto de pessoas contribuiu para que este trabalho decorresse da forma como decorreu, permitindo-me adquirir novos conhecimentos teóricos e práticos, melhorar os já adquiridos e alcançar este objectivo pessoal. Desta forma, manifesto a minha gratidão a todos os que, directa ou indirectamente, estiveram presentes e me ajudaram.

Começo por agradecer, em memória, ao meu já falecido pai, **Manuel António Acácio Azedo**, pelo pai, herói, amigo e homem que sempre foi e à minha mãe **Rosa Maria Chaveiro da Silva**, pela mãe, amiga e companheira e pelo seu apoio sempre dado.

À **Doutora Antónia Macedo**, por ter aceitado ser minha orientadora neste estudo, pelo apoio prestado e por me ter dado novas oportunidades na vida profissional e académica.

Aos proprietários e às funcionárias da **Queijaria Barão**, pela cedência do soro e pela vossa simpatia e acessibilidade

À **Eng.^a Célia Lampreia**, pelo seu inigualável profissionalismo, dedicação, simpatia e paciência com que transmite os conhecimentos teóricos e práticos, pela ajuda milagrosa prestada no laboratório de microbiologia e por aqueles bons momentos de riso proporcionados.

À **Eng.^a Manuela Costa** e **Eng.^o Miguel Floro** e aos assistentes operacionais **D. Libânia Grilo**, **D. Fernanda Silva**, **D. Maria Diogo** e **Sr. Miguel Horta**, pelo apoio prestado na preparação e execução de algumas análises.

Às estudantes **Hélène Meignen**, **Nikolet Kovács** e **Noémie Leray** que na sua curta passagem por Beja, tive o prazer de conhecer e simpatizar.

Por fim e não menos importante, à amiga **Joana Monteiro** por me ter metido nesta aventura da separação por membranas, pela sua amizade e pela ajuda prestada, mesmo longe.

**Declaro por minha honra, que todos os dados presentes nesta
dissertação de mestrado são da minha inteira responsabilidade, não
podendo ser usados, parcial ou integralmente, sem o meu conhecimento
e consentimento prévio.**

David José Azedo

**Por opção pessoal do autor, a redacção desta dissertação de mestrado
não segue o novo acordo ortográfico.**

Resumo

Atendendo à necessidade crescente de investigação do aproveitamento do soro de cabra, principalmente devido às propriedades nutricionais, biológicas e funcionais das suas proteínas, com uma valiosa utilização em produtos alimentares nutricionais e benéficos, foi-me proposto estudar a eficiência dos processos de ultrafiltração e nanofiltração com membranas RC70PP e NF99 respectivamente, em modo de recirculação total, concentração e diafiltração, na separação das várias frações do soro de cabra. Recolheu-se o soro inteiro bruto directamente na unidade fabril e submeteu-se a um conjunto de pré-tratamentos, para minimizar a colmatção das membranas, contribuindo para melhorar a eficiência dos processos. Previamente determinado o volume morto da instalação de permeação e a permeabilidade hidráulica das membranas, realizaram-se ensaios de ultrafiltração e nanofiltração. Os permeados obtidos por ultrafiltração constituíram a alimentação dos ensaios de nanofiltração. Todas as correntes fraccionadas obtidas em ambos os processos, foram caracterizadas física, química e microbiologicamente e os resultados obtidos foram analisados estatisticamente através do programa SPSS.

Nos ensaios de ultrafiltração os fluxos permeados tornavam-se constantes em função do factor de concentração volumétrico, obteve-se um concentrado rico em proteína e a lactose assim como os sólidos eram permeados. A diafiltração permitiu aumentar o fluxo permeado e a permeação de lactose, sólidos totais e sólidos não gordos, e obter rejeições aparentes elevadas e crescentes à proteína. Na nanofiltração o fluxo permeado diminui em função do factor de concentração volumétrico, possibilitando a recuperação total da lactose, cerca de 90 % dos sólidos (totais e não gordos) e cerca de 80 % da proteína. Neste caso, a diafiltração permitiu aumentar o fluxo permeado e obter rejeições aparentes elevadas à lactose, sólidos totais, sólidos não gordos e proteína.

Palavras-chave: Soro de cabra; Separação por membranas; Ultrafiltração; Nanofiltração; Diafiltração.

Abstract

In view of the growing need to investigate the use of goat cheese whey, mainly due to the nutritional, biological and functional properties of its proteins, with a valuable use in nutritional and beneficial food products, it was proposed to study the efficiency of ultrafiltration and nanofiltration processes, using membranes RC70PP and NF99 membranes respectively, in total recirculation, concentration and diafiltration modes, in the separation of the various fractions of goat cheese whey. The raw cheese whey was collected directly from the plant and subjected to a set of pre-treatments, to minimize membrane fouling and therefore to enhance the performance of the processes. After the determination of the hydraulic permeability of the membranes and of the dead volume of the permeation system, the ultrafiltration and nanofiltration tests were performed. The permeates obtained by ultrafiltration constituted the feeding of the nanofiltration tests. All the fractional streams, obtained in both processes, were characterized physically, chemically and microbiologically and the results were analyzed statistically through the SPSS program.

In the ultrafiltration experiments the permeate fluxes became constant as a function of the volumetric concentration factor, a protein rich concentrate and the lactose were obtained as well as the solids were permeated. The diafiltration allowed to increase the permeate flow and permeation of lactose, total solids and non-fat solids, and to obtain high and increasing apparent rejections to the protein. In the nanofiltration the permeate flow decreases as a function of the volumetric concentration factor, allowing the total recovery of lactose, about 90% of the solids (total and non-fatty) and about 80% of the protein. In this case, diafiltration allowed to increase permeate flow and obtain high apparent rejections to lactose, total solids, non-fat solids and protein.

Keywords: Goat cheese whey; Membrane separation; Ultrafiltration; Nanofiltration; Diafiltration.

Índice geral

Agradecimentos	III
Resumo	VI
Abstract.....	VII
Índice geral	VIII
Índice de figuras.....	XII
Índice de tabelas	XIV
Glossário.....	XVI
Lista de abreviaturas e siglas	XVII
Reagentes utilizados.....	XVIII
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento da dissertação.....	2
1.2. Objectivos da dissertação	2
1.3. Estrutura da dissertação	3
2. Contexto bibliográfico.....	4
2.1. A indústria dos lacticínios.....	4
2.1.1. Produção de queijo.....	8
2.1.2. A produção de soro	11
2.1.3. Principais componentes do soro	14
2.1.4. A produção de requeijão.....	17
2.1.5. Recuperação e valorização dos constituintes do soro lácteo	20

2.2. Processos de separação por membranas	21
2.2.1. Tipos de membranas	23
2.2.2. Módulos de membranas	24
2.2.3. Processos de separação controlados pela pressão	26
2.2.4. Funcionamento dos processos de separação com membranas em modo de diafiltração	31
2.2.5. Eficiência dos processos de separação por membranas	32
2.2.6. Principais fenómenos que afetam o desempenho dos processos membranares	34
3. Materiais e métodos de trabalho	37
3.1. Plano de trabalho	37
3.2. Soro de cabra	38
3.2.1. Amostragem	39
3.2.2. Pré-tratamentos	39
3.2.3. Caracterização física e química	41
3.2.4. Caracterização microbiológica	44
3.3. Tratamento estatístico dos dados	47
3.4. Membranas utilizadas	47
3.4.1. Principais características	47
3.4.2. Lavagem e desinfecção	48
3.4.3. Compactação	49
3.5. Instalação de permeação	50
3.5.1. Características	50
3.5.2. Procedimento operativo	52
3.6. Ensaio de permeação realizados	54

3.6.1.	Determinação da permeabilidade hidráulica à água pura	54
3.6.2.	Ensaio de ultrafiltração com as amostras em modo de recirculação total.....	55
3.6.3.	Ensaio de concentração	57
4.	Apresentação e discussão de resultados	63
4.1.	Determinação do volume morto	63
4.2.	Determinação da permeabilidade hidráulica à água pura.....	63
4.2.1.	Avaliação da eficiência da lavagem e desinfecção das membranas	65
4.3.	Caracterização física e química do soro inteiro e pré-tratado.....	66
4.4.	Ensaio de ultrafiltração	69
4.4.1.	Ensaio em modo de recirculação total	69
4.4.2.	Ensaio em modo de concentração.....	70
4.5.	Ensaio de nanofiltração	76
4.5.1.	Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado.....	76
4.5.2.	Ensaio em modo de diafiltração	78
4.5.3.	Caracterização física e química das correntes fraccionadas por nanofiltração	79
4.6.	Caracterização microbiológica das correntes fracionadas por ultrafiltração e nanofiltração.....	84
4.6.1.	Contagem total de mesófilos	84
4.6.2.	Contagem de Escherichia coli	85
4.6.3.	Pesquisa de Salmonella spp.....	86
4.6.4.	Pesquisa de Listeria monocytogenes	87
5.	Conclusões	88

6. Propostas de investigação futuras	91
7. Bibliografia	92
8. Anexos.....	100
Anexo I – Determinação do volume morto da instalação de permeação	101
Anexo II – Caracterização física e química do lactossoro bruto inteiro	102
Anexo III – Caracterização física e química do lactossoro pré-tratado	103
Anexo IV – Ensaio de ultrafiltração em modo de recirculação total: determinação dos coeficientes de rejeição aparente médios	104
Anexo V – Influência de FCV nos fluxos permeados por ultrafiltração	105
Anexo VI – Ensaio de ultrafiltração em modo de diafiltração	106
Anexo VII – Caracterização física e química das correntes fraccionadas por ultrafiltração	107
Anexo VIII - Influência de FCV nos fluxos permeados por nanofiltração	112
Anexo IX – Ensaio de nanofiltração em modo de diafiltração	113
Anexo X – Caracterização física e química das correntes fraccionadas por ultrafiltração	114
Anexo XI – Caracterização das correntes fraccionadas por ultrafiltração e nanofiltração	119

Índice de figuras

Figura 1 - Fluxograma genérico do processo produtivo de queijo	10
Figura 2 - Processo produtivo do Requeijão	18
Figura 3 - Processo genérico da separação por membranas	21
Figura 4 - Processos de separação por membranas de diferentes espécies químicas	22
Figura 5 - Esquema do processo de microfiltração	27
Figura 6 – Esquema do processo de ultrafiltração	28
Figura 7 - Esquema do processo de nanofiltração	29
Figura 8 - Esquema do processo de osmose inversa.....	30
Figura 9 - Esquema do processo de diafiltração	32
Figura 10 - Estágios do declínio do fluxo de permeado	33
Figura 11 - Plano de trabalho proposto para este estudo	37
Figura 12 - Diagrama de fabrico do queijo de cabra na Queijaria Barão	38
Figura 13 - Esquema da instalação de permeação utilizada	50
Figura 14 - Representação esquemática (A) e real (B) do módulo de membranas	51
Figura 15 - Permeabilidade hidráulica à água pura (J_w) das membranas RC70PP e NF.	64
Figura 16 - Eficiência das lavagens nas membranas RC70PP.....	65
Figura 17 - Eficiência da lavagem nas membranas NF99	66

Figura 18 - Comparação física e química entre o soro bruto inteiro e o soro pré-tratado.....	68
Figura 19 – Variação dos fluxos permeados em função da ΔP aplicada	69
Figura 20 - Influência do FCV sobre os fluxos permeados por UF, obtido com membranas RC70PP, à pressão de 2.00×10^5 Pa, velocidade de circulação de $0,94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$	71
Figura 21 - Variação média dos fluxos permeados com o tempo, nos ensaios de ultrafiltração em modo de diafiltração	72
Figura 22 - Rejeição aparente média das correntes fraccionadas por UF	75
Figura 23 - Influencia do FCV nos fluxos de permeado por NF, com membranas NF, à pressão de 2.0×10^6 Pa, velocidade de circulação de $0,94 \text{ ms}^{-1}$ e $T= 25^\circ\text{C}$	77
Figura 24 - Variação média dos fluxos permeados em função do tempo, nos ensaios de nanofiltração em modo de diafiltração	78
Figura 25 - Rejeições aparentes médias das correntes fraccionadas por NF ..	81
Figura 26 - Concentrações de Ca, Mg, K e Na nas correntes fraccionadas por NF.....	82

Índice de tabelas

Tabela 1 - Produção de leite por localização geográfica e tipo de leite em 2017	4
Tabela 2 - Composição físico-química média do leite de cabra, ovelha e vaca por 100g de leite	7
Tabela 3 – Produção de queijo anual em Portugal, por tipo de queijo, em toneladas	10
Tabela 4 - Distribuição dos componentes do leite na coalhada e no soro de vaca	13
Tabela 5 - Composição média do soro doce e do soro ácido	13
Tabela 6 - Quantidades médias das vitaminas e minerais em 100 g de soro doce em pó	15
Tabela 7 - Concentrações das proteínas do soro de leite de vaca, ovelha e cabra.....	16
Tabela 8 - Composição nutricional de requeijão de ovelha	17
Tabela 9 - Relação entre os processos, o tamanho dos poros e pressão usada	25
Tabela 10 - Características e aplicabilidade dos módulos membranares de pratos planos	26
Tabela 11 - Amostragem dos pré-tratamentos	40
Tabela 12 - Características e limites de operação recomendados para as membranas.....	48
Tabela 13 - Processo de lavagem das membranas	49
Tabela 14 – Amostras e análises realizadas nos ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total	56

Tabela 15 - Amostragem dos ensaios de ultrafiltração em modo de concentração	59
Tabela 16 - Amostragem dos ensaios de nanofiltração em modo de concentração	61
Tabela 17 - Determinação do volume morto da instalação de permeação	63
Tabela 18 - Caracterização física e química média do soro bruto inteiro e do soro pré-tratado	67
Tabela 19 - Selectividade das membranas RC70PP em modo de recirculação total.....	70
Tabela 20 - Caracterização física e química média das correntes fraccionadas por ultrafiltração	73
Tabela 21 - Caracterização das correntes fraccionadas por nanofiltração	79
Tabela 22 - Resultados da contagem total de mesófilos	84
Tabela 23 - Resultados da contagem de <i>E. coli</i>	86
Tabela 24 - Resultados da pesquisa de <i>Salmonella spp.</i>	87
Tabela 25 - Resultados da pesquisa de <i>Listeria monocytogenes</i>	87

Glossário

Agar – Diz-se de um meio de cultura sólido;

Broth (Caldo) – Diz-se de um meio de cultura líquido;

Contaminação – Adição involuntária de microrganismos ou substâncias químicas indesejáveis;

Dessoramento – Acto de retirar ou separar o soro durante o fabrico do queijo;

Incubação – Período de permanência em condições óptimas de desenvolvimento;

Mesófilo – Diz-se de um microrganismo com capacidade óptima de desenvolvimento entre os 30 e os 40 °C;

Oxidação – Reacção química resultante da fixação do oxigénio ou da perda de hidrogénio e/ou electrões por uma substância;

Pasteurização – Tratamento térmico moderado que destrói a maioria dos microrganismos e inactiva a maioria das enzimas;

Patogénico – Diz-se de um microrganismo com capacidade para produzir doenças;

Renina - enzima circulante libertada pelas células justaglomerulares dos rins em resposta a uma série de estímulos fisiológicos

Lista de abreviaturas e siglas

APHA - American Public Health Association

Am – Área de membrana

DF - Diafiltração

DP – Desvio padrão

FCV – Factor de concentração volumétrico

G – Gordura (ou matéria gorda)

Jp – Fluxo permeado

Jw – Fluxo de água pura

L.D. – Limite de detecção

MWCO – Limite de exclusão molecular

NF - Nanofiltração

P (ou PB) – Proteína bruta

PPM – Partes por milhão

SNG – Sólidos não gordos

ST – Sólidos totais

t – tempo

T - Temperatura

UF – Ultrafiltração

ufc / ml – Unidades formadoras de colónia por mililitro de amostra

V (ou Vp) – Volume de permeado

Reagentes utilizados

- Solução de Ringer – (Oxoid BR0052G);
- Plate-Count-Agar – PCA (Oxoid CM0325);
- Agar-Nutritivo – (Oxoid – CM0003);
- Triptona-Bilis-Glucorónico – TBX (Oxoid – CM0945);
- Água Peptonada Tamponada (Oxoid CM1049);
- Kauffmann-Tetrionato-Ovobiocina (MKTTn) – Muller (Oxoid CM1048);
- Vassiliadis com soja (RVS) – Rappaport (Oxoid CM0866);
- Xilose-Lisina-Dexosicolato – XLD (Oxoid CM0469);
- Aeslab-Salmonella-Agar-Plate – ASAP (Oxoid P05098A);
- Rambach (Merck HC289933);
- Brilliant-Green-Agar – BGA (Oxoid CM0263);
- Half-Fraser – Fraser (Oxoid CM 0895);
- Oxford (Oxoid CM0856);
- Palcam (Oxoid CM0877);
- Água ultrapura;
- Peróxido de hidrogénio;
- Hidróxido de sódio;
- Ácido bórico;
- Ácido clorídrico;
- Ácido cítrico;
- Sulfato de potássio;
- Sulfato de cobre;
- Nitrato de prata;
- Cromato de potássio;
- Tiocianato de potássio;
- Ácido tricloroacético

1. Introdução

As indústrias de processamento de lacticínios geram grandes volumes de resíduos líquidos, incluindo o soro. O soro lácteo, comumente designado de soro de leite, soro de queijo ou soro, é um subproduto da indústria de lacticínios, correspondendo à parte aquosa proveniente da transformação do leite em queijo ou da manufatura de caseínas (Mollea, *et al.*, 2013).

O soro contém cerca de 65 g de extracto seco por litro, sendo a restante massa, água. Os principais componentes do seu extracto seco são a lactose (70-80%), proteínas (9%, que corresponde a 20% das proteínas do leite) e minerais (8-20%) (Daufin *et al.*, 1998). Segundo Daufin *et al.* (1998) e Walstra (2001), podem ainda existir, em menores proporções, outros componentes, tais como péptidos hidrolisados da caseína, resultantes do fabrico do queijo, lípidos e bactérias.

Os componentes do soro, principalmente as proteínas e os péptidos, são, cada vez mais utilizados, como ingredientes para alimentos funcionais e nutracêuticos e como agentes medicinais activos, de forma a contribuírem para a saúde e bem-estar. No futuro, espera-se que o soro deixe de ser um subproduto poluente na indústria dos lacticínios e venha a ser purificado e utilizado em novos alimentos funcionais (Smithers, 2008).

Para serem utilizados, os componentes do soro precisam ser separados e isolados. A ultrafiltração (UF) tem sido ao longo do tempo o processo mais utilizado para separar a fracção proteica, da fracção rica em lactose. Neste processo, a fracção proteica é retida pelas membranas de ultrafiltração, constituindo o retentado (R) ou concentrado (C), enquanto a fracção rica em lactose permeia através das membranas, constituindo o permeado (P) (Yee *et al.*, 2007). A nanofiltração tem sido utilizada principalmente para a desmineralização parcial do soro ou dos permeados da ultrafiltração, para a recuperação da lactose e outros açúcares e também de pequenos péptidos.

1.1. Enquadramento da dissertação

Os processos de produção de queijos têm sofrido algumas modificações com impacto na especificidade e na qualidade do produto final. Contudo, a valorização/tratamento dos subprodutos provenientes da produção de queijo, continua a ser uma prática pouco aplicada. Em Portugal, a maior parte das indústrias produtoras de queijo continua a despejar os seus subprodutos, maioritariamente no estado líquido (soro e soroelho), na rede pública de esgotos originando graves problemas ambientais, pois como sabemos, a elevada carga nutricional destes subprodutos torna-os num excelente meio de cultivo para os microorganismos, originando maus cheiros, devido à sua decomposição e/ou afetando a eficiência dos processos de tratamento convencionais.

A aplicação de tecnologias de membranas no tratamento dos subprodutos lácticos, como tecnologias limpas e de baixo consumo energético em relação aos processos convencionais, possui um grande potencial de utilização, quer na recuperação de água quer no desenvolvimento de novos produtos alimentares ou de outras naturezas (Macedo, 2010).

É por isso importante dar continuidade a estudos de valorização de subprodutos e encaminhá-los no sentido do desenvolvimento de novos produtos alimentares de valor acrescentado.

1.2. Objectivos da dissertação

Com base no já referido, os principais objectivos desta dissertação são:

- Valorizar o soro de cabra, através da separação por membranas de componentes valiosos;
- Optimizar os processos de ultrafiltração, nanofiltração e diafiltração, para aproveitamento integral do soro de cabra;

- Conhecer a composição físico-química e microbiológica das frações separadas a fim de avaliar a possibilidade da sua utilização no desenvolvimento de novos produtos alimentares de valor acrescentado.

A par dos principais objectivos acima referidos, consideram-se como objectivos secundários desta dissertação:

- Identificar alternativas para um adequado aproveitamento do soro de cabra;
- Contribuir para uma melhoria produtiva, económica e de gestão dos resíduos das queijarias;
- Contribuir para a diminuição da poluição ambiental gerada pelas queijarias.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em oito capítulos, nomeadamente:

1. Introdução
2. Contexto bibliográfico
3. Materiais e métodos
4. Apresentação e discussão de resultados
5. Conclusões
6. Propostas de investigação futuras
7. Bibliografia
8. Anexos

2. Contexto bibliográfico

2.1. A indústria dos lacticínios

A produção de leite sofreu ao longo dos tempos grandes alterações no nosso país. Antigamente, a produção de leite incluía apenas uma ou duas ordenhas manuais: uma ordenha de manhã e outra à tarde. Esta situação devia-se à falta de métodos e equipamentos de refrigeração do leite, o qual tinha de ser consumido ou comercializado logo após a ordenha. Hoje a ordenha é maioritariamente mecânica, existem processos e equipamentos desenvolvidos de armazenamento e transporte do leite refrigerado a 4 °C, permitindo a recolha, em maiores quantidades, seja de dois em dois dias (Caldeira, 2010).

Na tabela 1 são apresentados os valores da produção de leite em Portugal, no ano 2017.

Tabela 1 - Produção de leite por localização geográfica e tipo de leite em 2017

Localização geográfica	Total de leite (kL)	Leite de vaca (kL)	Leite de ovelha (kL)	Leite de cabra (kL)
Portugal	1 962 495	1 866 510	71 067	24 918
Continente	1 348 194	1 253 308	70 854	24 032
Região Autónoma dos Açores	612 179	611 651	106	422
Região Autónoma da Madeira	2 122	1 551	107	464

Fonte: Instituto Nacional de Estatística (07/07/2018)

O consumo de laticínios (leite e derivados) é significativo em áreas do globo como a Europa e os EUA. No entanto, em zonas de elevada densidade populacional, como a China, existe um baixo consumo per-capita deste tipo de produtos. Os laticínios são uma importante fonte de proteínas e cálcio, representando um importante papel a nível nutritivo e gastronómico. A indústria dos laticínios emprega milhares de pessoas em todo o mundo, desde a pecuária à distribuição. Esta é atualmente muito avançada em termos de tecnologia, constituída por processos totalmente automatizados e onde a grande importância recai sobre a higiene alimentar (Inovenergy, 2014).

O leite define-se como o produto integral da ordenha total e ininterrupta de uma fêmea sã, bem nutrida e não fatigada, produzido de forma adequada, isento de substâncias estranhas e sem colostro. Trata-se de um líquido branco, opaco, duas vezes mais viscoso do que a água, de odor levemente acentuado e com um sabor ligeiramente adocicado. A sua composição nutricional varia, além de outros factores, com a espécie, a raça, o indivíduo, a alimentação e o tempo de gestação (Valsechi, 2001).

O leite forma-se a partir dos lípidos, dos aminoácidos e da glucose que chegam à glândula mamária através do sangue, por mecanismos de síntese que ocorrem nas glândulas mamárias, nomeadamente nos alvéolos revestidos internamente por células epiteliais secretoras. Alguns compostos solúveis em água são transferidos diretamente do sangue para a glândula mamária por filtração, enquanto os aminoácidos, ácidos gordos, lactose e alguns minerais, são sujeitos a processos bioquímicos e algumas transformações que ocorrem no interior do úbere (Silva *et al.*, 2001).

Na maior parte do mundo, o leite mais utilizado na alimentação humana é o leite de vaca, embora existam outros tipos de leites como o leite de cabra, que substituem o leite de vaca, quando este é mal tolerado ou é escasso. Os produtos de cabra são uma parte vital da economia de muitos países, porém a industrialização em larga escala do leite e derivados de leite de cabra está limitada em muitos países devido ao baixo volume e produção sazonal deste tipo de leite. Em muitas partes do mundo não é possível utilizar o leite de vaca

e os seus derivados e o consumo de leite depende, por vezes exclusivamente, da produção de cabras. Isto deve-se ao facto de algumas raças de cabra se adaptarem muito melhor a condições difíceis. O aumento da produção de leite de cabra pode servir de alavanca para o desenvolvimento de algumas regiões, que são geralmente pobres e garantir a perpetuação de algumas raças autóctones de cabras (Fernandes, 2013).

O leite de cabra apresenta cinco proteínas principais: a β -lactoglobulina, a α -lactalbumina, a k-caseína, a β -caseína e a α_{s2} -caseína. A caseína representa cerca de 70 a 74% da matéria nitrogenada; já os 26 a 30% restantes são representados pelas proteínas do soro (Curi, 2002).

As proteínas do soro (α -lactalbumina, correspondendo a 25% das proteínas e β -lactoglobulina, correspondendo a 55% das proteínas), são diferentes da caseína por serem menores, globulares, compactas, solúveis em ampla faixa de pH, termolábeis e não coaguláveis pela renina (Hoffmann, 2003).

Storry *et al.* (1983) afirmam que a caseína do leite de cabra é diferente em vários aspectos da caseína do leite de vaca, o que influencia a coagulação destes tipos de leite. Os autores analisaram várias amostras de leite de diversas raças bovinas, caprinas e ovinas e verificaram que a velocidade de coagulação é maior no leite de ovelha, intermédia no leite de vaca e menor no leite de cabra. De acordo com a FAO (1987), a ausência ou menor quantidade de α_{s1} -caseína encontrada no leite de cabra faz com que o coágulo formado por ação da renina seja menor e com granulação mais fina e macia do que os formados com leite de vaca.

Reigoto (2009) refere que a principal diferença entre o leite de cabra e o leite de vaca, reside no facto do leite de cabra apresentar um teor médio em matéria gorda inferior ao leite de vaca e os seus glóbulos de gordura terem menores dimensões, o que apresenta um interesse nutricional evidente, na medida em que, ao se encontrarem mais dispersos no leite e apresentarem uma maior superfície específica para a atuação enzimática, são facilmente digeridos e assimilados.

Segundo Belanger (1990), o leite de cabra é um líquido branco-mate, limpo, sem grumos, de odor neutro e sabor adocicado e ligeiramente salgado, agradável e característico. A cor, um pouco mais branca do que a do leite de vaca, deve-se ao facto do leite de cabra não conter β -carotenos responsáveis pela tonalidade amarelada da gordura do leite de vaca e sim pró-vitamina A. O sabor característico depende do tipo de alimentação que as cabras recebem. O autor refere ainda que, o leite não possui nenhum cheiro típico ou desagradável, mas caso o apresente, é devido às más condições de higiene.

De acordo com Coelho (2012), o leite de ovelha e o leite de cabra são utilizados, quase na sua totalidade, na produção de queijo, seja utilizado em exclusivo ou misturado com leite de vaca. O autor refere ainda que o leite de cabra é reconhecido pelas suas propriedades físico-químicas particulares, apresentando composição semelhante ao do leite bovino, porém com qualidade nutricional diferenciada, como podemos observar na tabela 2.

Tabela 2 - Composição físico-química média do leite de cabra, ovelha e vaca por 100g de leite

Componente	Leite Cabra	Leite Ovelha	Leite Vaca
Água (%)	87,5	N.D.	87,2
Energia (cal)	67,0	1007,0	66,0
Gordura (%)	3,8	7,6	3,7
Sólidos não gordos (%)	8,9	12,0	9,0
Lactose (%)	4,1	4,9	4,7
Proteína (%)	3,4	6,2	3,2
Cinza total (%)	0,86	0,9	0,71
Cálcio (%)	0,19	0,16	0,18

Fósforo (%)	0,27	0,14	0,23
Cloreto (%)	0,15	0,27	0,1
Vitamina A (UI / g de gordura)	39	25	21
Vitamina B1 (mg / 100 mL)	68	7	45
Vitamina B12 (mg / 100 mL)	210	36	159
Vitamina C (mg / 100 mL)	20	43	2

Fonte: Coelho, 2012

2.1.1. Produção de queijo

São várias as lendas que se referem ao aparecimento do queijo, sendo por isso muito difícil identificar com exactidão a origem deste produto. É, porém, consensual que é uma das maiores, mais remotas e úteis conquistas do homem, para a conservação dos constituintes do leite. É certo que a produção de queijo teve origem nos povos semi-nómadas, ligados à produção pecuária. Julga-se que a presença dos romanos veio trazer um grande progresso na tecnologia produtiva dos animais, sendo atribuída a este povo a implementação efectiva do fabrico de queijo em Portugal (Rebelo, 1994).

Ao longo da história, a importância do queijo na economia rural foi amplamente demonstrada. Além de fazer parte das refeições, era usado para pagamento de rendas e de salários. Até aqui o comércio do queijo estava confinado às regiões rurais onde estes eram produzidos, só mais tarde é que a venda de queijo começa a ganhar relevo nas cidades. Apesar disso, há memórias escritas de que os queijos alentejanos apareciam referenciados como sendo os melhores do mundo em fineza e sabor. Em 1905 no Congresso de Leitaria, Olivicultura e Indústria do Azeite, o queijo alentejano, produzido na região de Beja era referido como um dos mais conhecidos e distintos (Bettencourt *et* Pinheiro, 2008; Coelho, 2003).

O queijo é um concentrado lácteo constituído por proteínas, lípidos, hidratos de carbono, sais minerais, cálcio, fósforo e vitaminas. É um dos alimentos mais nutritivos que se conhece: um queijo com 48% de gordura contém cerca de 23 a 25% de proteína. Os minerais participam do processo de coagulação do leite, influenciando a textura do queijo. O líquido residual, cuja composição varia com o tipo de queijo, é chamado soro. Grande parte deste líquido residual é eliminada durante o processo de fabricação e aproveitada como matéria-prima na produção de iogurtes, requeijão, entre outros produtos. A classificação dos queijos baseia-se em características decorrentes do tipo de leite utilizado, do tipo de coagulação, da consistência da pasta, do teor de gordura, do tipo de casca e do tempo de cura (Perry, 2004).

Em termos de volume, a indústria do queijo é a mais relevante ao nível do fabrico de produtos lácticos fermentados (Hutkins, 2006). Segundo a FAO (2017), a produção de queijo aumentou cerca de 4 milhões de toneladas (mais 24%), desde o ano 2000 até 2012, sendo os três principais produtores os Estados Unidos da América (5 milhões de toneladas), a Alemanha (2 milhões de toneladas) e França (2 milhões de toneladas).

Neste período de tempo, dos 753 milhões de toneladas de leite produzidos a nível mundial, cerca de 15% foi utilizada para a produção de 21 milhões de toneladas de queijo. Ainda de acordo com a FAO (2017), só em Portugal, no ano de 2014, cerca de 20% da produção total de leite foi utilizada para produzir 74 mil toneladas de queijo.

A produção de queijo tem vindo a aumentar, no nosso país, de ano para ano, tal como podemos verificar na tabela 3.

Tabela 3 – Produção de queijo anual em Portugal, por tipo de queijo, em toneladas

Tipo de queijo	Ano 2012	Ano 2013	Ano 2014	Ano 2015	Ano 2016	Ano 2017
Queijo de vaca	58 583	55 972	59 042	57 338	59 874	62 460
Queijo de ovelha	11 915	11 624	11 434	11 502	11 426	11 845
Queijo de cabra	2 802	2 718	2 723	2 650	2 440	2 966
Queijo de mistura	5 167	5 420	5 337	5 677	5 934	6 035
Total	78 467	75 734	78 536	77 167	79 674	83 306

Fonte: Instituto Nacional de Estatística (17/07/2018)

A produção de queijo segue as etapas ilustradas na figura 1.

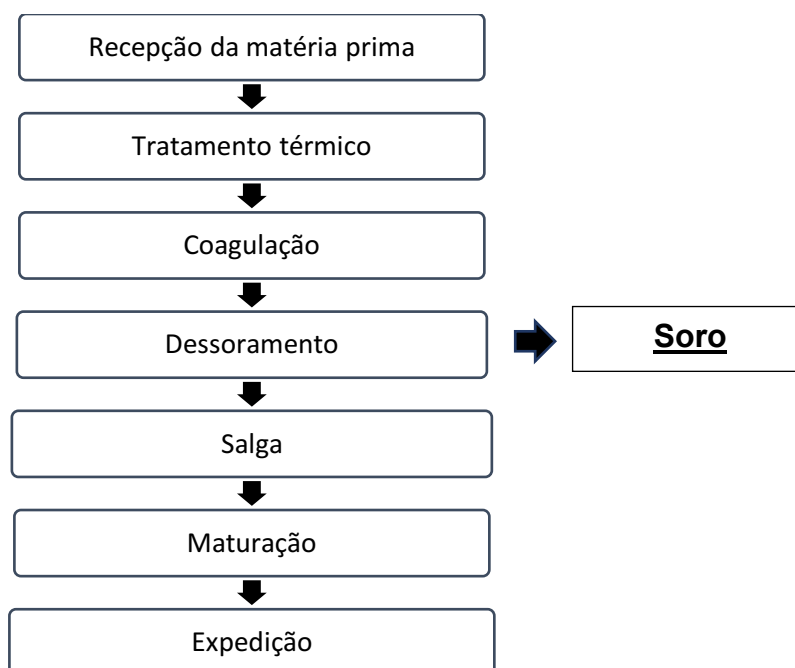


Figura 1 - Fluxograma genérico do processo produtivo de queijo

A pasteurização do leite é o tratamento térmico a que o leite é submetido para eliminação dos microrganismos patogénicos não esporulados, bem como os microrganismos prejudiciais ao processo de cura do queijo, proporcionando ainda alguma inactivação enzimática. Durante a coagulação ocorrem modificações físico-químicas das micelas de caseína sob a acção de enzimas proteolíticas e/ou do ácido láctico, conduzindo à formação de uma rede proteica denominada coágulo, determinante para as características do produto final. Terminado o processo de coagulação, procede-se ao dessoramento, ou seja, à separação do soro da coalhada, após ruptura da coalhada, de modo a conseguir um produto moldável. A quantidade de soro libertado e a facilidade dessa libertação dependem das características do gel formado e variam consoante o tipo de queijo que se pretende obter. A salga confere um sabor característico ao queijo, favorece a libertação do soro, selecciona a flora microbiana no queijo e a sua evolução no processo de maturação, no qual ocorre um conjunto de reacções bioquímicas complexas que modificam os diversos componentes da coalhada (Bandeira, 2010).

2.1.2. A produção de soro

Durante a produção de queijo, ocorre uma separação dos nutrientes do leite pela coalhada e pelo soro. Os componentes insolúveis em água (caseínas e gordura) permanecem na coalhada, enquanto os componentes solúveis em água (lactose, sais e proteínas do soro) são retidas e arrastadas no soro (Miller *et al*, 2000).

O soro de leite, também conhecido como soro lácteo, soro de queijo ou soro, é um subproduto da indústria dos laticínios, obtido principalmente através da produção de queijos. Durante muito tempo, o seu destino principal foi a indústria da ração animal ou até mesmo o descarte direto como efluente (Yorgun *et al.*, 2008).

O soro apresenta-se na forma líquida, com coloração amarelo-esverdeada, contendo cerca de 55% dos sólidos presentes no leite integral e grande quantidade de lactose, sais, minerais e vitaminas hidrossolúveis (Boschi, 2006). Tem um sabor ligeiramente ácido ou doce e a sua composição depende do tipo e do processo de produção de queijo (Zuñiga, *et al.*, 2000).

Após o dessoramento, o soro pode ser concentrado, seco ou modificado. O soro concentrado é a substância obtida pela remoção parcial da água, deixando todos os outros constituintes nas mesmas proporções relativas do soro original. O soro seco é obtido após a remoção total da água. O soro modificado constitui uma classe de produtos obtidos do soro por vários processos e procedimentos, devendo ser produzidos a partir de soro pasteurizado ou submetidos a tratamentos térmicos para que ocorra a destruição dos microrganismos (Boschi, 2006).

O soro representa entre 85 a 95% do volume de leite utilizado na produção de queijo, contém cerca de 55% dos nutrientes do leite, entre os quais proteínas globulares solúveis, lactose, sais minerais e vitaminas, assim como quantidades variáveis de ácido láctico e nitrogénio não solúvel, dependendo a sua composição do tipo de queijo que lhe deu origem (Mizubuti, 1994).

Os componentes do soro, principalmente as proteínas e os péptidos, são cada vez mais utilizados como ingredientes para alimentos funcionais e nutracêuticos e como agentes medicinais activos, de forma a contribuírem para a saúde e para o bem-estar (Smithers, 2008).

De acordo com Antunes (2003), o soro contém grandes concentrações de água e lactose, baixas concentrações de proteínas e lípidos residuais e concentrações significativas de minerais inorgânicos, como cálcio, magnésio, citrato e fosfato, derivados das micelas de caseína.

Podemos observar na tabela 4 que, cerca de 52% dos sólidos totais, 94% da lactose, 96% das proteínas solúveis e 38% dos minerais, permanecem no soro após a produção de queijo, permanecendo na coalhada as caseínas e grande parte da gordura.

Tabela 4 - Distribuição dos componentes do leite na coalhada e no soro de vaca

Componente	Leite (g / L)	Coalhada (%)	Soro (%)
Água	87,1	6,0	94,0
Sólidos totais	12,9	48,0	52,0
Caseínas	2,6	96,0	4,0
Proteínas do soro	0,7	4,0	96,0
Gordura	4,0	94,0	6,0
Lactose	4,6	6,0	94,0
Minerais	0,7	62,0	38,0

Fonte: Baldasso (2008)

Segundo Mizubuti (1994), o soro pode ser classificado de acordo com o seu grau de acidez, em soro doce ou soro ácido. Esta classificação está relacionada com o método utilizado na coagulação do leite, durante o processo de fabrico do queijo que lhe dá origem. A sua composição varia conforme o tipo de soro, tal como podemos observar na tabela 5.

Tabela 5 - Composição média do soro doce e do soro ácido

Contituíntes	Leite (%)	Soro doce (%)	Soro ácido (%)
Sólidos totais	13	6,4	6,2
Proteína	3,6	0,8	0,75
Gordura	3,9	0,5	0,04
Lactose	4,6	4,6	4,2
Cinza	0,8	0,5	0,8

Fonte: Antunes (2003)

Antunes (2003) refere que, a composição dos produtos obtidos a partir das proteínas de soro, varia em função de vários factores, tais como: a fonte do leite, o método de preparação, o tipo de queijo produzido e o saber-fazer individual e específico dos processadores, influenciando todos estes factores nas características funcionais dos produtos obtidos a partir de soro.

Tal como observado na tabela 5 e referido por outros autores (Baldasso, 2008), o soro doce é geralmente mais rico em lactose, graças ao processo de hidrólise enzimática, uma vez que no soro ácido uma parte da lactose é transformada em ácido láctico, durante a coagulação ácida das proteínas. O soro ácido por sua vez, é mais rico em cálcio e fósforo, devido à solubilização do fosfato de cálcio coloidal existente nas micelas de caseína, em meio ácido.

2.1.3. Principais componentes do soro

Os principais componentes presentes no soro são:

a) Lactose

A lactose é um açúcar redutor presente no leite, formado por dois monossacarídeos: glicose e galactose. Este açúcar representa cerca de 40 % dos sólidos totais no leite cru e cerca de 70% dos sólidos totais no soro, em base seca. A sua massa molar é de $342,3 \text{ g.mol}^{-1}$ (Miller *et al.*, 2000).

b) Sais minerais e vitaminas

O soro contém parte das vitaminas solúveis em água presentes no leite e sais minerais importantes (Fox & McSweeney, 1998). As quantidades destes componentes presentes no soro são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 - Quantidades médias das vitaminas e minerais em 100 g de soro doce em pó

	Constituinte	Unidades	Quantidades
Vitaminas	Vitamina A	µg	1,1
	Vitamina C	mg	1,5
	Vitamina E	mg	0,03
	Vitamina B1	mg	0,5
	Vitamina B2	mg	2,2
	Vitamina B6	mg	0,6
	Vitamina B12	µg	2,4
	Ácido Pantotênico	mg	5,6
	Niacina	mg	1,3
Minerais	Cálcio	mg	796
	Fósforo	mg	931
	Sódio	mg	1079
	Potássio	mg	2080
	Magnésio	mg	176
	Zinco	mg	1,97

Fonte: Miller *et al.*, 2000

É claramente visível na tabela 6, que o soro é uma primorosa fonte de minerais como cálcio, fósforo, sódio e potássio.

c) Proteínas

As proteínas do soro são aquelas que permanecem solúveis na fase líquida, após a precipitação da caseína. Apresentam uma boa composição em aminoácidos, alta digestibilidade e biodisponibilidade de aminoácidos essenciais, como tal, têm um elevado valor nutricional, constituindo um grupo bastante diversificado de proteínas com diferentes características estruturais (Sgarbieri, 2005). A concentração destas proteínas no soro de vaca, ovelha e cabra são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 - Concentrações das proteínas do soro de leite de vaca, ovelha e cabra

Proteína	Massa molar (kDa)	Soro bovino (g / L)	Soro ovino (g / L)	Soro cabra (g / L)
Total	–	5,00 – 9,00	8,80 – 10,40	3,70 – 7,00
β-lactoglobulina	18,3	3,20 – 4,00	2,70 – 5,00	1,80 – 2,80
α-lactalbumina	14,2	1,20 – 1,50	1,20 – 2,60	0,60 – 1,10
Albumina do soro	66,2	0,30 – 0,60	0,55 – 0,60	0,26 – 0,30
Lactoferrina	76,0	0,05 – 0,20	0,10	0,12

Fonte: Hernández-Ledesma *et al.*, (2011)

Podemos verificar que as principais proteínas presentes no soro, independentemente da espécie animal são a β-lactoglobulina e a α-lactalbumina. Nas regiões do sul de Europa onde se produzem bastantes queijos de ovelha, aproveita-se habitualmente o soro resultante para o fabrico de requeijão, devido ao seu elevado teor de proteínas solúveis e matéria gorda (Assenat, 1985; Casper *et al.*, 1998).

2.1.4. A produção de requeijão

Segundo Pintado e Malcata (1999), Portugal tem uma tradição de fabrico de um queijo de soro de leite de ovelha, dominado Requeijão. Segundo aqueles autores, o requeijão é um produto de elevado valor nutricional, como podemos observar na tabela 8.

Tabela 8 - Composição nutricional de requeijão de ovelha

Componente	% Concentração
Água	50
Gordura	29
Proteína	8,5
Lactose	3,5
Ácido láctico	0,5

Fonte: Pintado & Malcata (1999)

O requeijão é obtido por coagulação térmica das proteínas solúveis do soro, das quais predominam as β -lactoglobulinas e as α -lactalbumina, devido à sua desnaturação por acção do calor. O rendimento do processo de fabrico e a estrutura do produto final dependem de vários factores, tais como o pH, a concentração proteica, o estado inicial natural ou desnaturado das proteínas, a força iónica, a presença de catiões, a temperatura de aquecimento, a velocidade de aquecimento, o tempo de aquecimento, etc. (Cayot *et* Lorient, 1998; Aguilera *et* Stanley, 1999).

A figura 2 representa o fluxograma de produção do requeijão.

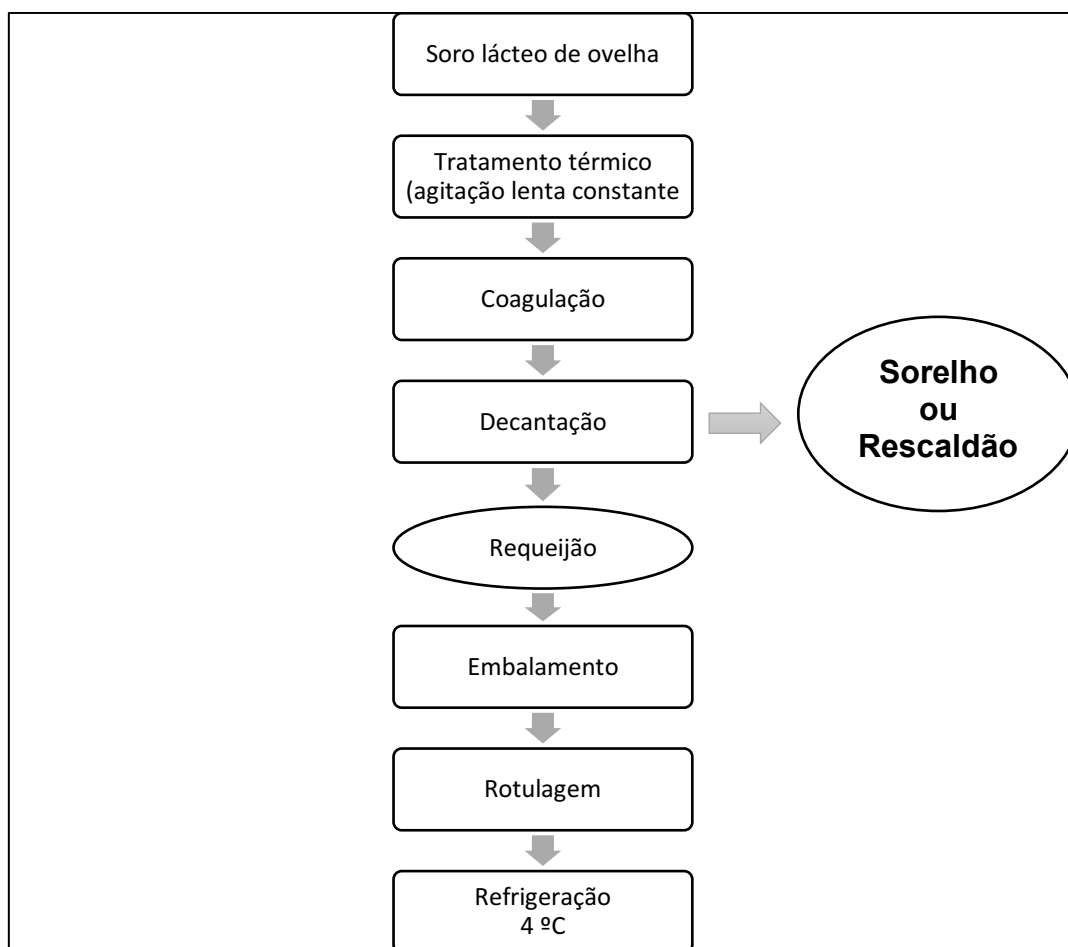


Figura 2 - Processo produtivo do Requeijão

Concluída a produção de queijo de ovelha, o soro libertado nesse processo é filtrado para eliminar os restos de coalhada vulgarmente chamado de repiso, que poderiam prejudicar a qualidade do requeijão. Segue-se um tratamento térmico até aos 90 °C, sempre em constante e lenta agitação, até se observar a formação de flocos de baixa densidade, que flutuam à superfície e que indicam o início da coagulação. A temperatura de coagulação anteriormente referida, deve ser mantida durante 60 – 90 minutos, sem agitação. Decorrido este período, a massa resultante da coagulação é decantada em cinchos próprios para obter a forma, tamanho e consistência desejadas, deixando drenar um soro residual da produção de requeijão, a que chamamos de sorelho ou rescaldão (Varejão, 2012).

O processo de fabrico de requeijão tem um rendimento baixo, uma vez que a coagulação térmica não conduz a um aproveitamento total do soro de leite. A par desta situação, a facilidade de deterioração deste produto faz com que o seu consumo seja predominantemente localizado nas áreas de produção de queijo (Azevedo, 2015). Ainda assim, o consumo de requeijão tem aumentado nos últimos anos, devido a estar associado a um melhoramento do estado de saúde. De acordo com Tavares e Malcata (2011), apesar do teor relativamente elevado de matéria gorda e do uso de sal como agente de tempero, são encontrados no requeijão péptidos que têm a capacidade de inibir estes dois factores de risco de incidência cardiovascular, diminuindo a pressão arterial. Estes autores verificaram ainda, um aumento da longevidade em idosos residentes em várias regiões rurais de Portugal, que sobrevivem com uma dieta baseada essencialmente em requeijão, complementada com o soro resultante do fabrico do requeijão, vulgarmente chamado de rescaldão ou sorelho.

O sorelho contém mais de 50% da matéria seca inicialmente presente no soro. Essa matéria seca é constituída principalmente por lactose, minerais, alguma matéria gorda residual e compostos de azoto não precipitáveis pela acção do calor. Além da perda de substâncias nutritivas no sorelho, os seus elevados valores de CBO₅ (carência bioquímica de oxigénio, determinada ao fim de 5 dias) e de CQO (carência química de oxigénio), cerca de 10 g O₂ / kg e 70 g O₂ / kg respectivamente, principalmente associados ao elevado teor em lactose, tornam este subproduto num problema ambiental, cuja resolução ou minimização deve ser estudada (Pereira *et al.*, 2002; Macedo *et al.*, 2005).

O requeijão é um alimento recomendado pelos nutricionistas. Como é um produto muito perecível, é importante alargar a sua vida útil e mantê-lo fresco durante um máximo período de tempo., o que poderá conseguir-se através do embalamento a vácuo, que retarda as alterações sensoriais e microbiológicas, que levam à degradação do produto (Khoshgozaran, *et al.*, 1982). Algumas substâncias como açúcar, aloé vera ou geleias podem ser adicionadas ao requeijão melhorando as suas características organolépticas e produzindo diferentes padrões de textura (Madureira, *et al.* 2008).

2.1.5. Recuperação e valorização dos constituintes do soro lácteo

A presença de determinados constituintes no soro, confere-lhe características funcionais tais como: capacidade de absorção de água, capacidade de formação e estabilidade da espuma, capacidade de formação e estabilidade de emulsão, capacidade de geleificação, viscosidade e solubilidade, ótimas para aplicação na indústria alimentar, o que impulsiona a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico, para a produção de novos produtos alimentares (Antunes *et Gomes*, 1990).

Zavarese *et al.* (2010) afirmam que o enriquecimento de alimentos com soro, confere uma série de vantagens, visto que melhora a textura, realça o sabor e a cor, melhora a estabilidade e a capacidade emulsionante e melhora o valor nutritivo dos alimentos, uma vez que as proteínas do soro são de excelente qualidade, não têm nenhum défice aminoacídico e quando desnaturadas, são bastante solúveis e têm uma boa capacidade emulsionante.

O soro pode ser utilizado como ingrediente na produção de alimentos, sob a forma de concentrados ou isolados proteicos de soro. Miller *et al.*, (2000) definem os concentrados proteicos do soro como o produto obtido pela remoção dos constituintes não proteicos do soro, contendo pelo menos 25% de proteínas. Os concentrados proteicos de soro comercializados apresentam geralmente, teores de proteína entre os 34 e os 90%, variável de acordo com o método do qual se obtiveram. Os isolados proteicos de soro são, segundo Antunes (2003), a forma comercial mais pura das proteínas do soro e contém entre 90 a 95% de proteína e valores residuais de gordura e lactose.

A produção de concentrados e isolados proteicos de soro, ocorre principalmente por processos de separação por membranas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, associados a diafiltração (De Wit, 2001).

2.2. Processos de separação por membranas

De acordo com Leidens (2013), os processos de separação por membranas utilizam membranas para separar, concentrar e/ou purificar misturas e soluções, envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes.

Segundo Lambert *et al.* (2006), as membranas funcionam como barreiras selectivas que separam duas fases e que restringem total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Através da aplicação de uma força motriz de potencial químico (como um gradiente de pressão, gradiente de concentração ou gradiente de temperatura) e/ou um gradiente de potencial eléctrico, a corrente de alimentação é separada em permeado que é a parte da alimentação que passou pela membrana e em concentrado, que é a parte da alimentação que ficou retida pela membrana Leidens (2013). A figura 3 ilustra um processo de separação por membranas.

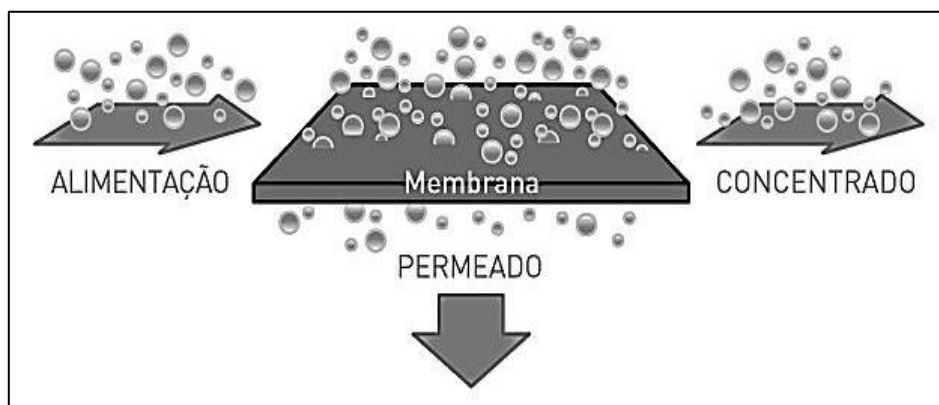


Figura 3 - Processo genérico da separação por membranas

Na indústria alimentar, a aplicação de processos de separação por membranas apresenta várias vantagens em relação a outros processos de separação convencionais: baixa necessidade energética, não há degradação térmica de componentes lábeis, melhor retenção dos sabores e aromas, não é necessária a utilização de temperaturas elevadas, não são necessários aditivos e os custos operacionais são reduzidos, especialmente em pequenas operações. Estes

processos estão por sua vez condicionados aos fenómenos de polarização de concentrados e colmatção das membranas, nomeadamente no caso das operações que envolvem fluxos de permeação muito elevados, como é o caso da microfiltração e ultrafiltração de alimentos complexos, como o leite e outros produtos derivados do leite (Macedo, 2010).

A seleção da membrana deve ter em consideração as características da superfície membranar que irá estar em contacto com a solução a ser separada. Quando são utilizadas membranas porosas, a separação está directamente associada à relação entre o tamanho das espécies químicas presentes que se pretendem separar e o tamanho dos poros das membranas (Leidens, 2013).

A figura 4 representa a separação por membranas de diferentes espécies químicas.

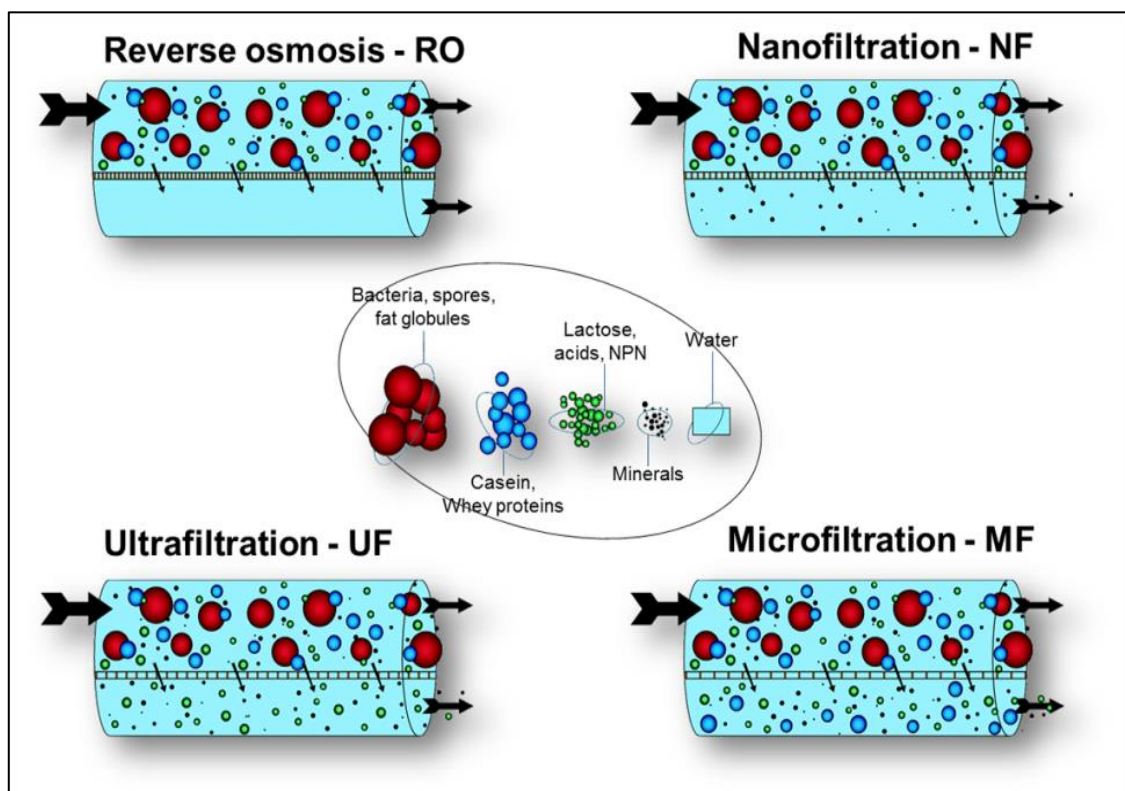


Figura 4 - Processos de separação por membranas de diferentes espécies químicas

Fonte: Tetra Pak (2018)

2.2.1. Tipos de membranas

As membranas podem ser classificadas quanto à sua estrutura como simétricas ou assimétricas. As membranas simétricas podem ser microporosas e homogêneas, enquanto as membranas assimétricas podem ser integrais ou compostas (ou compósitas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da espessura (Leidens, 2013). Quanto à natureza do material, as membranas podem ser biológicas ou sintéticas, sendo que as sintéticas podem ser subdivididas em orgânicas, como poliméricas ou líquidas, e inorgânicas, como materiais cerâmicos ou metais (Mulder, 1996).

Macedo (2010), afirma que o tipo de material que compõe a membrana é um factor importante, não só por questões de fabrico, mas também pela sua tendência em colmatar, estabilidade química e térmica. Os materiais cerâmicos apresentam estabilidade térmica e química elevada, sendo muito usados em processos, de microfiltração e ultrafiltração na indústria alimentar, nos quais podem ocorrer problemas de colmatção. A combinação de um determinado material com uma dada estrutura permite a obtenção de membranas com características de permeação adequadas à utilização pretendida.

O material que forma a membrana é determinante quando a afinidade componente/polímero é o principal fator envolvido na separação, bem como na selecção das condições de operação (Hambert *et al.*, 2006). A eficiência global do processo de separação depende, também, das condições de escoamento e da configuração do módulo (Monteiro, 2016).

As membranas sintéticas comerciais são feitas a partir de materiais orgânicos, como polímeros sintéticos, ou a partir de materiais inorgânicos como materiais vítreos, metálicos ou cerâmicos. Os polímeros mais utilizados são: acetato de celulose, polietersulfona, polissulfona, polipropileno, poliamida e poliacrilonitrila. As membranas cerâmicas são mais resistentes em termos de limpeza química e térmica do que as membranas poliméricas, embora tenham um custo superior, tornando a sua utilização mais restrita. As membranas poliméricas

porém, são mais baratas, têm um campo de utilização mais amplo, existem em maior disponibilidade e têm uma maior diversidade quanto aos diferentes tipos de polímeros existentes (Leidens, 2013).

2.2.2. Módulos de membranas

A aplicação de processos de separação por membranas, à escala industrial, só foi possível acontecer devido à criação de arranjos de membranas de elevada área superficial por unidade de volume, designadas por módulos. O módulo é a parte central da unidade de separação por membranas, ou seja, é a menor unidade de área onde a membrana está inserida (Macedo, 2010). Os modelos de módulos existentes baseiam-se, segundo Mulder (1996), em dois tipos de configurações de membranas: planas e tubulares. Os módulos de pratos e os módulos enrolados em espiral envolvem membranas planas, enquanto os módulos tubulares, capilares e de fibras ocas baseiam-se em configurações de membranas tubulares.

Uma unidade de separação por membranas é composta por um número de módulos dispostos em conjunto, formando um sistema. O uso de módulos torna as operações de separação versáteis, pois permite aumentar ou diminuir a área total de membrana a utilizar, conforme as necessidades (Cabral, 2015).

A selecção da disposição dos módulos num sistema de separação por membranas depende de considerações económicas, que se baseiam sobretudo no custo de filtração por unidade de massa do produto, de aspectos sanitários quando se pretende trabalhar com misturas provenientes das indústrias agro-alimentares, da resistência à colmatção, do desenvolvimento bacteriano, da adequação dos módulos às exigências do procedimento, através de uma filtração selectiva em relação aos produtos sem alterar a sua qualidade (Monteiro, 2016) e da facilidade das operações de separação, limpeza e manutenção (Leidens, 2013).

Mais recentemente, têm sido estudados e desenvolvidos novos arranjos modulares, com o objectivo de reduzir tanto quanto possível a colmatção e a polarização de concentração. Uma forma de conseguir atingir este objectivo é, por exemplo no caso das fibras ocas, alterar a direcção de circulação, de tangencial para transversal. Neste tipo de módulo a alimentação circula perpendicularmente às fibras e estas funcionam como promotores de turbulência, estando a transferência de massa facilitada (Mulder, 1996).

Dependendo do mecanismo de transporte e usando como força motriz, o gradiente de potencial químico expresso em termos de gradiente de pressão, os processos de separação por membranas podem ser divididos em quatro diferentes classes: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Esta classificação baseia-se na diferença entre o tamanho dos solutos e o tamanho dos poros da membrana (Leidens, 2013).

Os processos acima referidos têm sido usados para concentrar, fraccionar e purificar soluções diluídas, sobretudo soluções aquosas (Hambert *et al.*, 2006). A tabela 9 relaciona o tamanho dos poros das membranas e as respectivas pressões de trabalho recomendadas.

Tabela 9 - Relação entre os processos, o tamanho dos poros e pressão usada

Processo	Tamanho de poro (nm)	Pressão transmembranar (bar)
Microfiltração	100 – 10000	0,1 – 2,0
Ultrafiltração	1 – 100	1,0 – 10,0
Nanofiltração	< 1	5,0 – 40,0
Osmose inversa	–	15 – 150

Fonte: Adaptado de Mulder (1996)

Neste estudo foram usados módulos de pratos, envolvendo membranas de natureza orgânica, porosas e planas, num processo de filtração tangencial. Na filtração tangencial, a fase concentrada é forçada a escoar ao longo da superfície da membrana, desestabilizando as partículas retidas próximas da superfície, fazendo com que desta forma, a camada concentrada permaneça relativamente fina e a resistência à filtração seja menor (Leidens, 2013). Na tabela 10 apresentam-se algumas características deste tipo de módulos.

Tabela 10 - Características e aplicabilidade dos módulos membranares de pratos planos

Características	Módulo de pratos planos
Área por unidade de volume (m ² /m ³)	100 – 400
Preço	Elevado
Facilidade de limpeza	Bom
Consumo de energia	Baixo
Controlo da polarização de concentrado	Razoável
Possibilidade de substituição	Sim
Aplicações	Microfiltração tangencial, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa

Adaptado de: Mulder (1996)

2.2.3. Processos de separação controlados pela pressão

Os principais processos de separação por membranas controlados pela pressão são os seguintes: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. As principais características destes processos são apresentadas seguidamente:

a) Microfiltração

A microfiltração (MF), é o processo de separação com membranas (PSM) mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm), sendo, portanto indicado para a retenção de bactérias, protozoários, maioria dos vírus e materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões aplicadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando os 3 bar (Hambert, *et al.*, 2006). A figura 5 representa um esquema genérico de um processo de microfiltração.

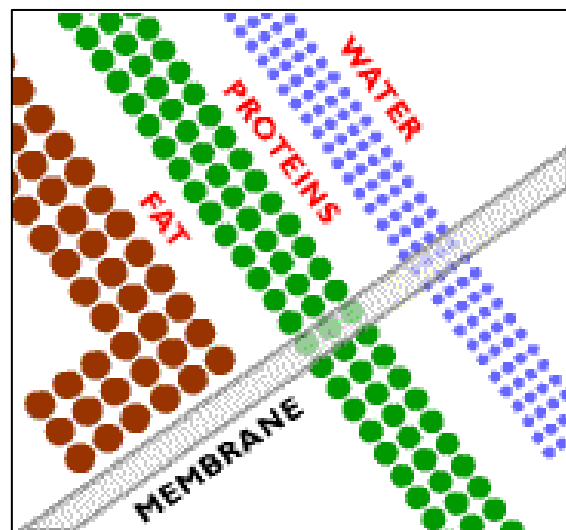


Figura 5 - Esquema do processo de microfiltração

Fonte: GEA Group (2013)

As principais membranas utilizadas são microporosas, o que permite que o solvente e todo o material solúvel permeiem a membrana, ficando retido apenas o material em suspensão. As principais aplicações industriais deste tipo de membranas envolvem a esterilização de líquidos e gases, aplicações na medicina, na biotecnologia e na purificação de fluidos (Monteiro, 2016).

b) Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas utilizado quando se pretende purificar e fraccionar soluções ricas em macromoléculas. As membranas de UF apresentam poros na ordem de 1 a 100 nm, inferiores aos das membranas de MF. As membranas de UF comercializadas são especificadas através da sua massa molar de corte, expressa normalmente em *Dalton* (Da). A massa molar de corte define-se como a massa molar para o qual a membrana apresenta uma retenção igual a 90 % (Leidens, 2013).

Soluções com solutos de massa molar compreendida entre os 10^3 e 10^6 Da podem ser tratadas por este processo. Como os poros das membranas são menores, é necessária uma força motriz maior para obter fluxos de permeados mais elevados, para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Desta forma, são aplicadas diferenças de pressão através da membrana na ordem dos 2 a 10 bar (Hambert *et al.*, 2006). As principais substâncias retidas pelas membranas de UF são proteínas, polissacarídeos, enzimas e colóides (Leidens, 2013). A figura 6 representa um esquema genérico de um processo de ultrafiltração.

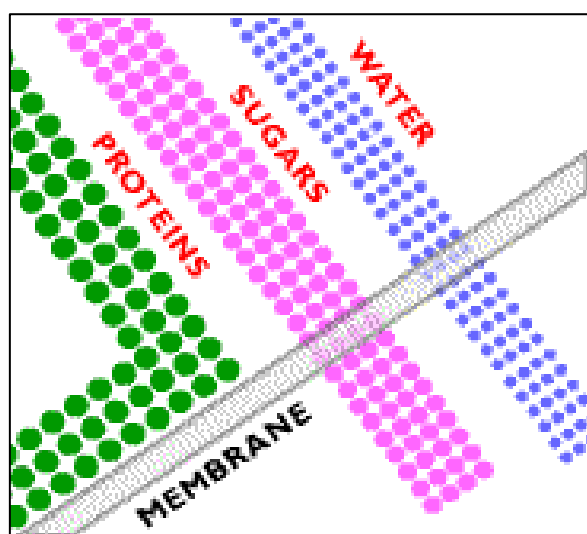


Figura 6 – Esquema do processo de ultrafiltração

Fonte: GEA Group (2013)

A UF é reforçada pela sua simplicidade, baixo consumo energético e elevada eficiência. Além do tamanho do soluto, a variação do pH, força iónica e concentração do soluto, possibilitam a separação de macromoléculas de massas molares semelhantes (Leidens, 2013).

c) Nanofiltração

A nanofiltração (NF) é o processo de separação por membranas utilizado para separar soluções heterogéneas e solutos de baixo peso molecular (200 – 1000 Da) que se encontram dissolvidos na água e desmineralizar parcialmente as correntes líquidas. A elevada selectividade das membranas de nanofiltração, permite uma concentração de hidrolisados proteicos, associando produtividade e resolução (Carvalho, 2008).

Os mecanismos de transporte que operam neste tipo de processo são os de difusão, exclusão molecular e interacções electrostáticas que conduzem à remoção selectiva de iões polivalentes. De aplicação variada, permite a desmineralização do soro na indústria alimentar, retém os sais bivalentes e requer uma pressão de trabalho entre 10 a 25 bar (Nóbrega, 2016).

A figura 7 representa um esquema genérico de nanofiltração.

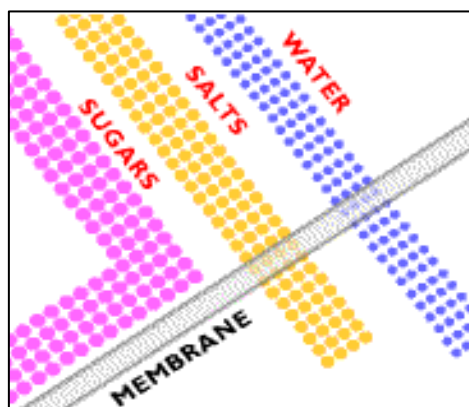


Figura 7 - Esquema do processo de nanofiltração

Fonte: GEA Group (2013)

d) Osmose inversa

A osmose inversa (OI) é um processo de separação com membranas usado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose. Por este motivo, as membranas de OI devem ter uma porosidade muito baixa (0,5 – 1,0 nm), apresentando, portanto, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, são necessárias pressões de operação mais elevadas do que as utilizadas em nanofiltração. Na verdade, as membranas de OI apresentam características intermediárias entre as membranas porosas usadas em microfiltração e ultrafiltração e as membranas densas empregadas em pervaporação e permeação de gases. Este processo apenas é possível quando se aplica uma elevada pressão sobre o meio aquoso, contrariando o fluxo natural da osmose, daí a designação “osmose inversa” (Hambert, *et al.*, 2006). A figura 8 representa um esquema genérico de osmose inversa.

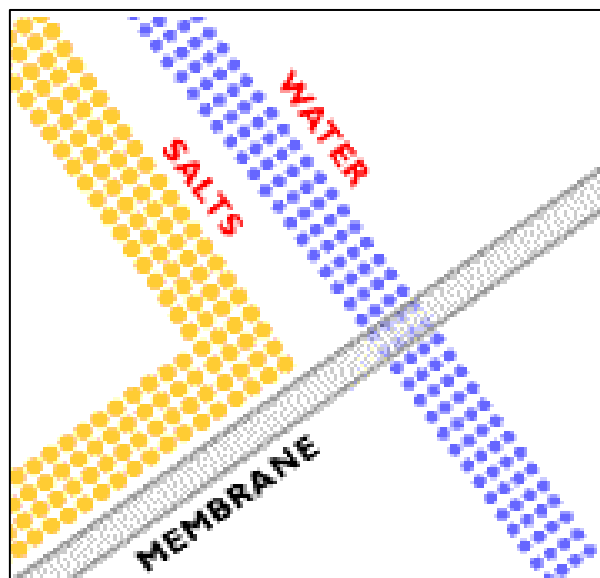


Figura 8 - Esquema do processo de osmose inversa

Fonte: GEA Group (2013)

2.2.4. Funcionamento dos processos de separação com membranas em modo de diafiltração

Os processos de separação por membranas podem ser operados em modo de diafiltração. Esta técnica promove a remoção de contaminantes de baixo peso molecular através da adição de um solvente puro. O modo de diafiltração permite minimizar o fenómeno de polarização de concentração e a colmatação, que afectam os processos de separação com membranas, permitindo reduzir a elevada carga orgânica do soro e aumentar o tempo de vida útil das membranas, reduzindo desta forma os custos associados ao processo (Monteiro, 2016).

Segundo Leidens (2013), a diafiltração (DF) consiste em adicionar ao processo de ultrafiltração uma alimentação contínua de solvente, normalmente água, em volume igual ao volume do permeado. Trata-se de uma operação de lavagem da solução mãe, a fim de aumentar a purificação do concentrado. A diafiltração também pode ser realizada em regime descontínuo, com a adição do solvente por etapas, com volumes pré-definidos. Ainda de acordo com Leidens (2013), a diafiltração é utilizada quando se deseja purificar um determinado soluto de uma solução, onde os contaminantes são compostos de dimensões menores do que as do soluto de interesse. Assim, os contaminantes vão sendo eliminados no permeado, enquanto a membrana retém o soluto de interesse. Na indústria dos lacticínios, a diafiltração é normalmente utilizada após a concentração do soro por microfiltração ou ultrafiltração, para permitir uma maior separação da lactose e dos sais minerais, aumentando a proporção de proteínas no concentrado (Leidens, 2013).

A figura 9 representa um esquema genérico de diafiltração em descontínuo, como aquele que foi usado no meu estudo.

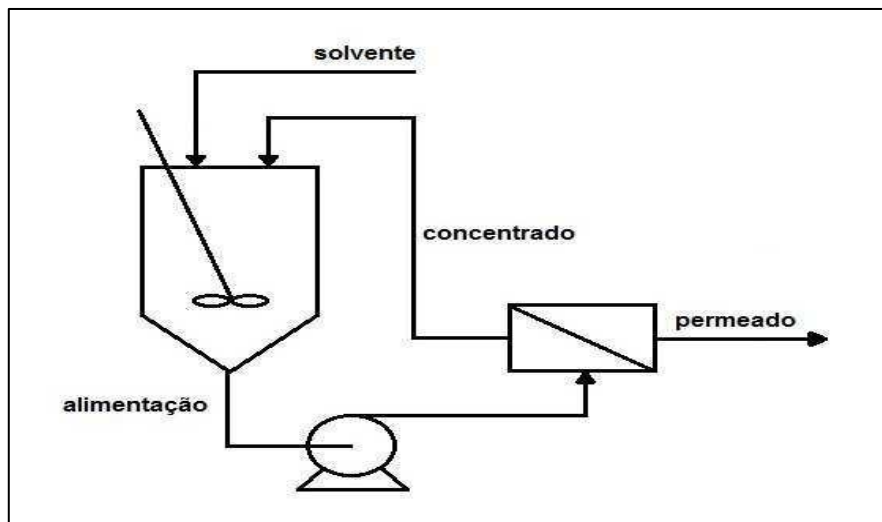


Figura 9 - Esquema do processo de diafiltração

Fonte: Ghiggi (2008)

2.2.5. Eficiência dos processos de separação por membranas

De acordo com Monteiro (2016), a eficiência dos processos de separação por membranas pode ser avaliada através de dois parâmetros: o fluxo de permeado e a capacidade seletiva. Os fluxos de permeado estão associados à produtividade, enquanto os coeficientes de rejeição medem a selectividade.

a) Fluxo de permeado

O fluxo de permeado (J_p), dado pela equação [1] é definido como a quantidade volumétrica (V_p) que flui através da membrana por unidade de área superficial (A_m) e por unidade de tempo (t), ou seja, representa a vazão de permeado por unidade de área de membrana, sendo normalmente expresso em $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$. O fluxo de permeado depende da pressão transmembranar aplicada, das características do fluido a ser separado, do tipo de membranas e do factor de concentração (Mulder, 1996).

$$J_p = \frac{V_p (L)}{t (H) \times A_m (m^2)} \quad [1]$$

Leidens (2013) refere que durante um processo de separação por membranas, podem identificar-se três estágios na diminuição do fluxo de permeado, identificados na figura 10. A rápida diminuição inicial do fluxo de permeação (Estágio I) deve-se principalmente à polarização por concentração. Segue-se uma diminuição mais lenta do fluxo (Estágio II), devido à colmatação das membranas. Por fim (Estágio III), o fluxo de permeação passa a ser contante.

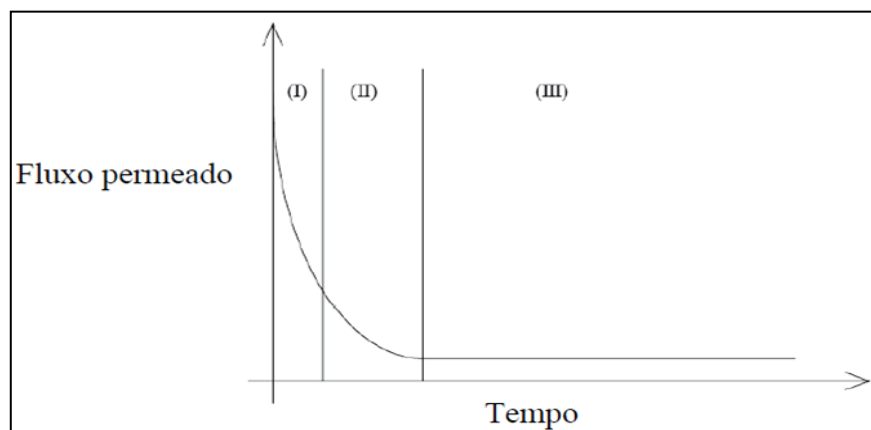


Figura 10 - Estágios do declínio do fluxo de permeado

Fonte: Leidens (2013)

b) Selectividade

A selectividade da membrana depende do tipo de processo aplicado e pode ser definida de diferentes formas. Em processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a seletividade da membrana é medida pelo coeficiente de rejeição. O coeficiente de rejeição aparente (R_{ap}), dado pela equação [2], define-se como a relação entre a concentração do soluto no concentrado (ou alimentação) (C_c) e a concentração de soluto no permeado (C_p) (Mulder, 1996). Este coeficiente depende do tipo de membrana, do soluto, da pressão transmembranar aplicada e das condições hidrodinâmicas do sistema (Macedo, 2010).

$$R_{ap} = \frac{C_c - C_p}{C_c} \quad [2]$$

O coeficiente de rejeição aparente varia entre 0 e 1. Quando é nulo ($R_{ap} = 0$) a concentração do soluto no permeado, é igual à sua concentração na alimentação, indicando que a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie, pois o soluto e o solvente passam livremente através da membrana. Por outro lado, quando $R_{ap} = 1$ o soluto não está presente no permeado, indicando que a membrana conseguiu rejeitá-la completamente (Hambert *et al.*, 2006).

2.2.6. Principais fenómenos que afetam o desempenho dos processos membranares

O desempenho global de um processo membranar é afetado por vários fatores, como a polarização de concentração e a colmação, os quais afetam os fluxos de permeado e a capacidade de separação das membranas. Estes fenómenos dependem do processo, do tipo de membranas e do tipo da alimentação (Leidens, 2013) e são os principais responsáveis pela diminuição do fluxo permeado (Macedo, 2010). Os fenómenos inerentes aos processos de separação por membranas mais comuns são:

a) Colmatação das membranas

A possibilidade das membranas colmatarem tem sido um factor limitante no desenvolvimento destas tecnologias a nível industrial, uma vez que a eficiência das operações fica reduzida, devido à diminuição dos fluxos de permeação, a alterações da sua selectividade, à necessidade mais frequente de limpeza e à

consequentemente redução do tempo de vida das membranas, acarretando consequentemente um aumento dos custos dos processos (Macedo, 2010).

A colmatação das membranas é um fenómeno que resulta de interacções específicas entre a membrana e os vários solutos presentes na alimentação, ou entre o soluto adsorvido e outros que estejam presentes na sua vizinhança. A colmatação pode ser reversível ou irreversível (Mulder, 1996).

Os principais responsáveis pela colmatação das membranas, durante o processamento de soro, são as proteínas e os minerais, em especial o cálcio e o fosfato (Jeantet *et al.*, 2000). Para além destes, outros componentes reconhecidos como colmatantes a longo prazo das membranas de ultrafiltração, são resíduos provenientes de processamentos anteriores, como partículas em suspensão, matéria gorda residual, produtos resultantes da proteólise da caseína *k*, enzimas, microrganismos e caseínas solúveis. Estes componentes podem ser adsorvidos à superfície das membranas, formar um gel na camada de polarização ou provocarem o bloqueamento dos poros (Pouliot *et Jelen*, 1995).

Macedo (2010) citando Goosen *et. al.* (2005), refere os principais métodos preventivos da colmatação, que incluem os seguintes procedimentos: pré-tratamento da alimentação; optimização da hidrodinâmica nos canais de circulação da alimentação; modificação da superfície das membranas / selecção adequada do material membranar; controlo dos parâmetros operatórios; escolha do sistema mais adequado.

b) Polarização por concentração

Nos processos de separação por membranas conduzidos pela pressão, a pressão transmembranar é aplicada na direcção perpendicular à membrana, dando origem à convecção forçada do fluido em direcção a esta, apresentando como consequência o desenvolvimento de um perfil transversal de concentrado

do soluto rejeitado pela membrana, na camada limite laminar adjacente à membrana (Macedo, 2010).

Segundo Leidens (2013), a polarização por concentração é um fenómeno reversível e ocorre quando existe uma acumulação, cada vez mais concentrada, de soluto próxima da superfície da membrana. Quando a concentração de soluto passa a ser maior na proximidade da superfície da membrana, do que no seio da solução, ocorre a difusão deste soluto, no sentido de retornar ao seio da solução.

As espécies que compõem a alimentação entram em contacto com a membrana e os solutos de maior dimensão ficam retidos na membrana de ultrafiltração, acumulando-se na sua superfície até que, no estado estacionário, o fluxo do soluto por convecção, vindo do seio da alimentação em direção à membrana, é equilibrado pelo fluxo do soluto através da membrana e pelo fluxo difusivo do soluto rejeitado da interface alimentação/membrana para o seio da alimentação. Uma vez que os componentes da mistura da alimentação permeiam a taxas diferentes, cria-se um gradiente de concentração nos fluidos em ambos os lados da membrana (Mulder, 1996).

3. Materiais e métodos de trabalho

3.1. Plano de trabalho

Para este estudo, foi-me proposto o plano de trabalho que a seguir se apresenta esquematicamente na figura 11.

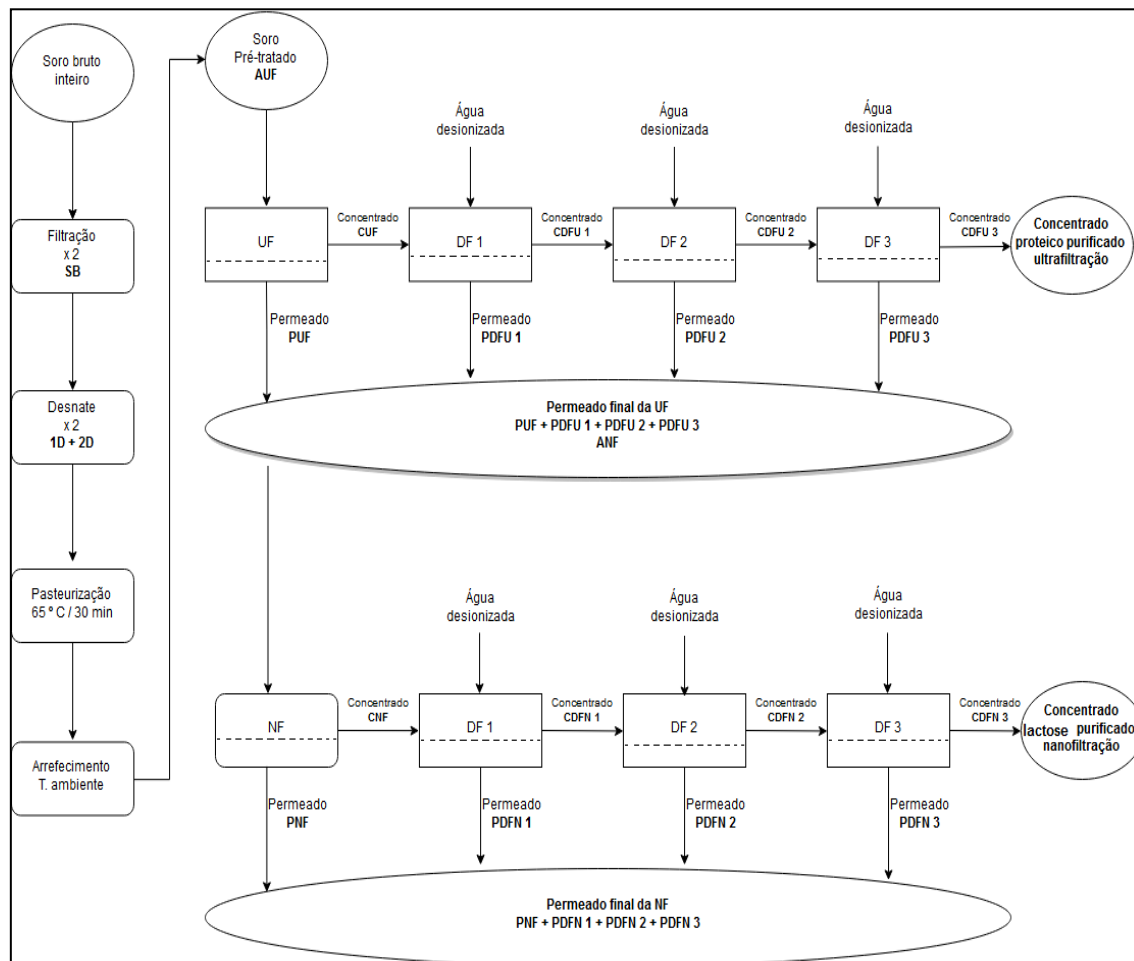


Figura 11 - Plano de trabalho proposto para este estudo

Na figura acima apresentada, são identificadas as amostras que constituem a amostragem deste estudo, adiante referida em 3.5.1.

3.2. Soro de cabra

Neste estudo foi utilizado soro de cabra, como alimentação. O soro usado foi proveniente do fabrico de queijos de cabra na Queijaria Barão, localizada em Beja, zona demarcada legalmente para a produção de Queijo Serpa DOP. O processo de fabrico dos queijos de cabra produzidos na Queijaria Barão, seguem o procedimento da figura 12.

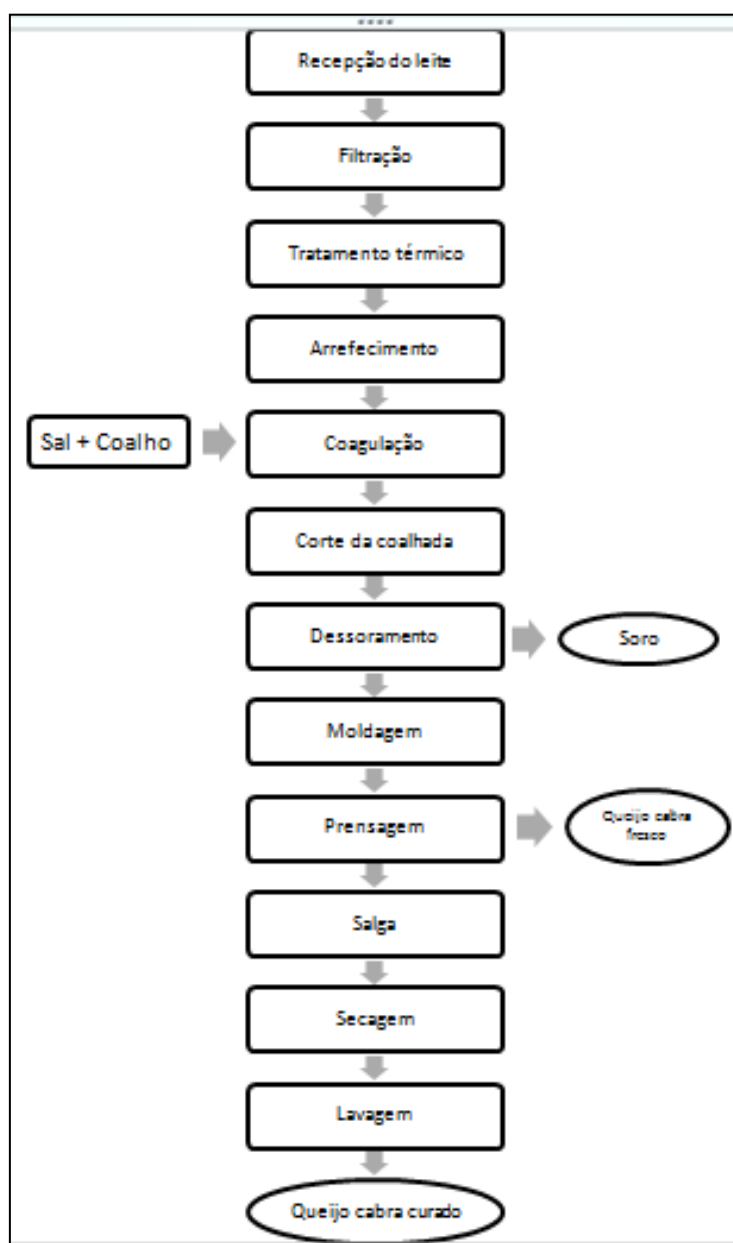


Figura 12 - Diagrama de fabrico do queijo de cabra na Queijaria Barão

3.2.1. Amostragem

Neste trabalho recolheram-se na Queijaria Barão ao longo de 5 semanas, uma amostra total de 180 litros de soro inteiro. As amostras eram recolhidas durante a produção do queijo de cabra e seguiam de imediato para o laboratório da ESA. Todas as amostras de soro inteiro recolhidas foram sujeitas a um conjunto de pré-tratamentos e, por motivos técnicos das instalações, a realização dos ensaios com as membranas, realizou-se no próprio dia.

3.2.2. Pré-tratamentos

De forma a evitar, tanto quanto possível, a colmatção das membranas e a contaminação biológica, foram realizados em todas as amostras de soro inteiro, um conjunto de pré-tratamentos sequenciais, nomeadamente:

- a) **Filtração:** Realizada em duplicado, com o auxílio de panos de algodão (vulgo “fraldas”) próprias para a indústria dos lacticínios, para remover impurezas e detritos de maior granulometria presentes no soro. Finda esta operação, foi retirada uma quantidade de amostra mínima, para caracterizar de acordo com o que será referido em 3.5.
- b) **Desnate:** Realizado numa desnatadeira centrífuga vertical, em duplicado e ainda com as amostras a uma temperatura na ordem dos 25 – 30 °C, com o objectivo de reduzir tanto quanto possível, o teor de gordura do soro. Após cada desnate, foi recolhida uma quantidade de amostra mínima, para caracterizar de acordo com o que será referido em 3.5. Durante o desnate, perdia-se cerca de 50 % (m/m) da amostra em nata.

c) Tratamento térmico: para destruir possíveis floras microbianas patogénicas, realizou-se uma pasteurização lenta ao soro desnatado, em banho-maria a 65 °C, durante 30 minutos.

d) Arrefecimento: Tendo em conta a gama de temperaturas recomendadas pelo fabricante das membranas, para sua operacionalidade, após o tratamento térmico as amostras de soro eram arrefecidas à temperatura ambiente antes de ser trabalhadas, pois por motivos técnicos das instalações não foi possível o seu arrefecimento em câmara de refrigeração. No entanto, as amostras foram colocadas em banhos de água gelada, de forma a propiciar um arrefecimento mais rápido.

As amostras recolhidas, a sua codificação e as análises realizadas de acordo com as metodologias descritas em 3.2.3. e 3.2.4. apresentam-se na tabela 11.

Tabela 11 - Amostragem dos pré-tratamentos

Amostra	Cód.	Análises realizadas				
		pH	Cond. Eléctrica	Milko scan	Microbiológicas	Outras F.Q.
Soro bruto inteiro	SB	*	*	*	*	*
Soro pré-tratado	A	*	*	*	*	*
Soro desnatado	1D	*	*	*	-	-
	2D					

O soro pré-tratado (A) constitui a alimentação do processo de ultrafiltração.

3.2.3. Caracterização física e química

A caracterização física das amostras foi realizada logo após a sua recolha. Já as amostras destinadas à caracterização química, foram congeladas a cerca de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, logo após a sua colheita, a fim de preservar ao máximo as suas características. Posteriormente, foram descongeladas para analisar.

Dado não existirem normas específicas para a caracterização do soro, adaptaram-se as normas referentes ao leite e ao tratamento de efluentes. Os ensaios foram realizados em triplicado; no entanto no capítulo 4. serão apresentados e discutidos, os resultados médios obtidos após tratamento estatístico.

Os parâmetros e respetivos métodos de análise são descritos seguidamente.

a) pH

A determinação do pH das amostras em estudo foi realizada a uma temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pelo método potenciométrico, com recurso a um potenciómetro de bancada *METROHM 744 pH Meter*® equipado com eléctrodo de vidro combinado. A análise foi feita directamente nas amostras.

b) Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica foi medida num condutímetro, da marca Metrohm, modelo 644, com uma célula de constante $c = 0,73\text{ cm}^{-1}$, da marca Metrohm, à temperatura de referência de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

c) *Milkoscan*

As determinações da matéria gorda, proteína, lactose, resíduo seco e resíduo seco desengordurado foram realizadas por espectrofotometria de infravermelhos, no MilkoScan 133B, previamente calibrado com os métodos de referência, para cada um dos parâmetros analisados. Alguns destes mesmos parâmetros foram também determinados pelos métodos de referência, de acordo com o plano de amostragem definido para cada tipo de ensaios.

d) Resíduo seco total

O resíduo seco total foi determinado através do método gravimétrico (AOAC, 1990), por diferença de massa das amostras, após secagem em estufa a cerca de 101 ± 1 °C, com precisão de aproximadamente 0,0001g, até se obter uma massa constante em cada amostra.

e) Cinzas

Segundo AOAC (1990), as cinzas foram determinadas através do método gravimétrico, por combustão prévia da matéria gorda em bico de Bunsen, seguida de incineração a 550 °C, durante 4 horas.

f) Proteína bruta

Tendo como referência a NP 1986:1991, o teor de azoto total foi quantificado pelo método de Kjeldahl, através da mineralização dos compostos orgânicos

presentes na amostra, a quente e na presença de uma mistura catalisadora, durante a qual o azoto orgânico total é convertido em ião amónio. Este, posteriormente, passa à forma de amoníaco através da adição de hidróxido de sódio e destilação por arrastamento de vapor, sendo depois recolhido numa solução de ácido bórico e doseado por titulação com ácido clorídrico, de título conhecido. O teor de proteína bruta obteve-se pela multiplicação da concentração do azoto total pelo factor de conversão 6,38, típico dos lacticínios.

g) Cloretos

A determinação do teor de cloreto de sódio das amostras foi realizada através do método de Mohr, por volumetria de precipitação. O titulante utilizado é o nitrato de prata, o qual precipita os iões cloreto na forma de cloreto de prata, na presença do indicador cromato de potássio.

h) Ortofosfatos

Foram determinados pelo método espectrofotométrico do molibdato de amónio, conforme o procedimento descrito em APHA (1985). Foram preparadas soluções padrão de concentração conhecida, medindo-se as absorvências destas e das amostras ao comprimento de onda de 470nm.

i) Cálcio e Magnésio

O cálcio e o magnésio foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica, de acordo com o procedimento descrito por Gonçalves (1983), após a

precipitação prévia das proteínas com ácido tricloroacético. A leitura da absorvência das soluções padrão e das amostras, foi realizada num espectrofotômetro de absorção atômica, com chama de ar/acetileno de características oxidantes.

j) Sódio e Potássio

Determinados por fotometria de chama de emissão, usou-se um fotômetro da Corning, modelo 410, com filtros específicos e apropriados para cada um dos metais. Foram preparadas soluções padrão de concentração conhecida, de acordo com o procedimento descrito por Gonçalves (1983).

3.2.4. Caracterização microbiológica

As amostras destinadas à caracterização microbiológica foram congeladas a – 18 °C, imediatamente após a sua recolha, para preservar a flora microbiana nelas existentes e para evitar possíveis contaminações.

a) Preparação da amostra

No laboratório de microbiologia foram medidos em condições de assepsia, 10 ml de cada amostra para tubos de ensaio esterilizados individuais, constituindo-se assim a diluição mãe (10^0). A partir desta diluição mãe, foram efectuadas seis diluições decimais sucessivas (10^{-1} – 10^{-6}), em tubos de ensaio com 9 ml de solução de Ringer esterilizada.

b) Contagem total de mesófilos a 30 °C

A contagem total dos microrganismos viáveis a 30 °C foi realizada em placa, através da técnica de incorporação. De cada diluição, foi transferido 1 ml para cada uma de duas placas de Petri esterilizadas. A cada uma das placas foi adicionado meio de cultura PCA previamente fundido e arrefecido. As placas foram a incubar em posição invertida, em estufa a 30 °C durante 72 horas. Findo este período, procedeu-se à contagem de colónias e determinou-se o número de ufc/ml de acordo com a NP – 4405:2002.

c) Contagem de *Escherichia coli*

Seguindo a NP – 4396:2002, foi utilizada a contagem em placa pela técnica de incorporação. De cada diluição, foi transferido em duplicado 1 ml para cada uma das placas de Petri esterilizadas. A cada uma das placas foi adicionado meio de cultura agar TBX previamente fundido e arrefecido.

As placas foram depois a incubar, em posição invertida, durante 24 horas, em estufa a 44 °C. Terminado este período, foi efectuada a contagem das colónias características (azuis/verdes) nas placas com menos de 150 colónias características e não características. Calculou-se o número de ufc/ml de acordo com a norma acima mencionada.

d) Pesquisa de *Listeria monocytogenes*

Com base na Norma ISO – 11290 – 2:1998, mediu-se 25 ml de amostra para 225 ml de Half Fraser em frascos. Incubou-se em estufa a 30 °C durante 24 horas para enriquecimento primário da cultura, a partir do qual se realizou um

enriquecimento secundário. Para tal, transferiu-se 0,1 ml da cultura para um tubo de ensaio com 10 ml de Half Fraser Broth, homogeneizou-se e incubou-se em estufa a 37 °C durante 48 horas.

De seguida, semeou-se a cultura obtida com uma ansa esterilizada, por esgotamento à superfície, em agar Oxford e em agar Palcam. Ambas as placas foram incubadas em estufa a 37 °C durante 24 horas. Findo este período, observou-se a presença de colónias suspeitas. Em meio agar Oxford as colónias características são pequenas, acinzentadas e rodeadas de halo negro, enquanto em Palcam são pequenas, cinzentas-esverdeadas ou verdes azeitonas, por vezes com centro escuro e sempre rodeadas por um halo negro.

No caso de serem identificadas colónias suspeitas procede-se aos testes bioquímicos de identificação, estabelecidos na norma em causa, que irão concluir sobre a possível presença ou ausência de *Listeria monocytogenes*, na quantidade de amostra em estudo.

e) Pesquisa de *Salmonella spp.*

Baseado na Norma ISO – 6579:2002, foram pesados 25 ml de amostra para 225 ml de meio de enriquecimento não selectivo, água peptonada tamponada e homogeneizou-se; de seguida incubou-se em estufa a 37 °C durante 24 horas.

Após incubação, transferiu-se 1 ml da cultura para tubo de ensaio com 10 ml de caldo Muller e incubou-se em estufa a 37 °C durante 24 horas, para enriquecimento selectivo. Paralelamente transferiu-se 0,1 ml da cultura de enriquecimento não selectivo para tubo de ensaio com 10 ml de Caldo Rappaport, que se incubou em estufa a 41,5 °C durante 24 horas.

Findo este período, foi feito o isolamento selectivo das culturas anteriores, com ansa esterilizada, por esgotamento à superfície, em meio de cultura agar XLD, agar ASAP, agar Rambach e agar BGA. As placas foram incubadas a 37 °C, durante 24 horas ou segundo instruções do fabricante do meio.

No caso de serem identificadas colónias suspeitas procede-se aos testes bioquímicos e serológicos de identificação, estabelecidos na norma em causa, que irão concluir sobre a presença, possível presença ou ausência de *Salmonella spp*, na quantidade de amostra em estudo.

3.3. Tratamento estatístico dos dados

O tratamento estatístico dos dados obtidos neste estudo, foi feita no programa *IBM SPSS Statistics – Versão 24.0*. A instalação e a licença de utilização deste programa, foi obtida nos Serviços Informáticos do Instituto Politécnico de Beja. Foram calculadas as médias para os vários parâmetros estudados, assim como os respectivos intervalos de confiança a 95%.

3.4. Membranas utilizadas

3.4.1. Principais características

Neste trabalho, as membranas de ultrafiltração usadas foram membranas porosas de natureza orgânica, designadas por RC70PP, comercializadas pela empresa Alfa - Laval. Estas membranas são compósitas, constituídas por uma fina camada de acetato de celulose regenerado, suportada sobre polipropileno (Alfa Laval, 2018).

As membranas de nanofiltração usadas são também de natureza orgânica, foram também comercializadas pela Alfa – Laval e designam-se por NFT50 (ou apenas NF99). São membranas compósitas, constituídas por uma camada ativa de polipiperazina semi-aromática, num suporte microporoso de polissulfona e poliéster (Teixeira *et al.*, 2005).

Na tabela 12, encontram-se algumas características e alguns limites de operação recomendados pelo fabricante, para ambas as membranas usadas.

Tabela 12 - Características e limites de operação recomendados para as membranas

Processo	Membrana	MWCO⁽¹⁾ (Da)	Rejeição %	pH	T (°C)	P (bar)
UF	RC70PP	10 000	–	1 – 10	5 – 60	1 – 10
NF	NF	–	≥ 99	3 – 10	5 – 50	15 – 42

⁽¹⁾ MWCO (molecular weight cut-off) = peso molecular de corte

Fonte: Alfa Laval (2018)

A área de membrana utilizada em todos os ensaios (ultrafiltração e nanofiltração) foi de 0.072 m².

3.4.2. Lavagem e desinfecção

A lavagem e desinfecção das membranas foi realizada sempre que se utilizaram membranas novas (antes de qualquer ensaio) e depois de cada ensaio, respeitando os limites de pressão, temperatura, pH, concentrações de reagentes de limpeza e desinfecção, de acordo com o tipo de membrana e indicadas pelo fabricante. Este procedimento, baseado no método CIP (Cleaning In Place), permite restituir as características dos fluxos de permeado e de retenção da membrana e prevenir a contaminação microbológica. Todas as soluções foram preparadas em 5 litros de água desionizada.

A lavagem e desinfecção das membranas ocorreu da seguinte forma:

- a)** Com a instalação a funcionar em modo de recirculação total, à pressão de 1,5 bar, a temperatura ambiente e à velocidade de circulação de 10 L min⁻¹, lavou-se as membranas duas vezes com água desionizada, de forma a remover o conservante que se encontra na sua superfície;
- b)** Nas mesmas condições operatórias acima descritas, lavou-se as membranas durante 15 minutos com as soluções descritas na tabela 13.

Tabela 13 - Processo de lavagem das membranas

Tipo de solução	Solução	Função
Alcalina	NaOH 0,05 %	Remover proteínas, gorduras e outras substâncias orgânicas
	Na – EDTA 0,2 %	
Ácida	HNO ₃ 0,25 %	Remover minerais e sais (fosfatos de cálcio)
	C ₆ H ₈ O ₇ 0,5 %	

- c) Nas mesmas condições operatórias anteriormente referidas, realizou-se a desinfecção das membranas, fazendo circular uma solução de H₂O₂ 1000 ppm, durante 30 minutos.
- d) Após a permeação de cada solução, enxaguou-se duas vezes com água desionizada, de forma a remover quaisquer resíduos que possam ter ficado nas membranas e nas tubagens da instalação.

3.4.3. Compactação

A compactação das membranas consiste em permear água desionizada de boa qualidade, com a instalação a funcionar em modo recirculação total, durante um período de tempo nunca inferior a 3 horas.

A compactação realizou-se a uma pressão 20% superior à pressão de trabalho máxima dos ensaios a realizar posteriormente. Esta operação tem como objectivo minimizar possíveis alterações da estrutura das membranas durante os ensaios, devido a alterações instantâneas de pressão.

3.5. Instalação de permeação

3.5.1. Características

A instalação de permeação utilizada neste estudo, é uma instalação comercial, Lab Unit M20, comercializada pela Alfa Laval. Trata-se duma instalação muito versátil que permite operar em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, concebida para operar em modo descontínuo e que tem uma área superficial de membrana variável entre 0.036 m² e 0.720 m².

Dado que as diferentes operações exigem gamas de pressões diversas, são fornecidos dois conjuntos de manómetros, com sensibilidade adequada para trabalhar a baixas pressões (MF e UF) e a pressões elevadas (NF e OI). A figura 13 apresenta um esquema da instalação utilizada.

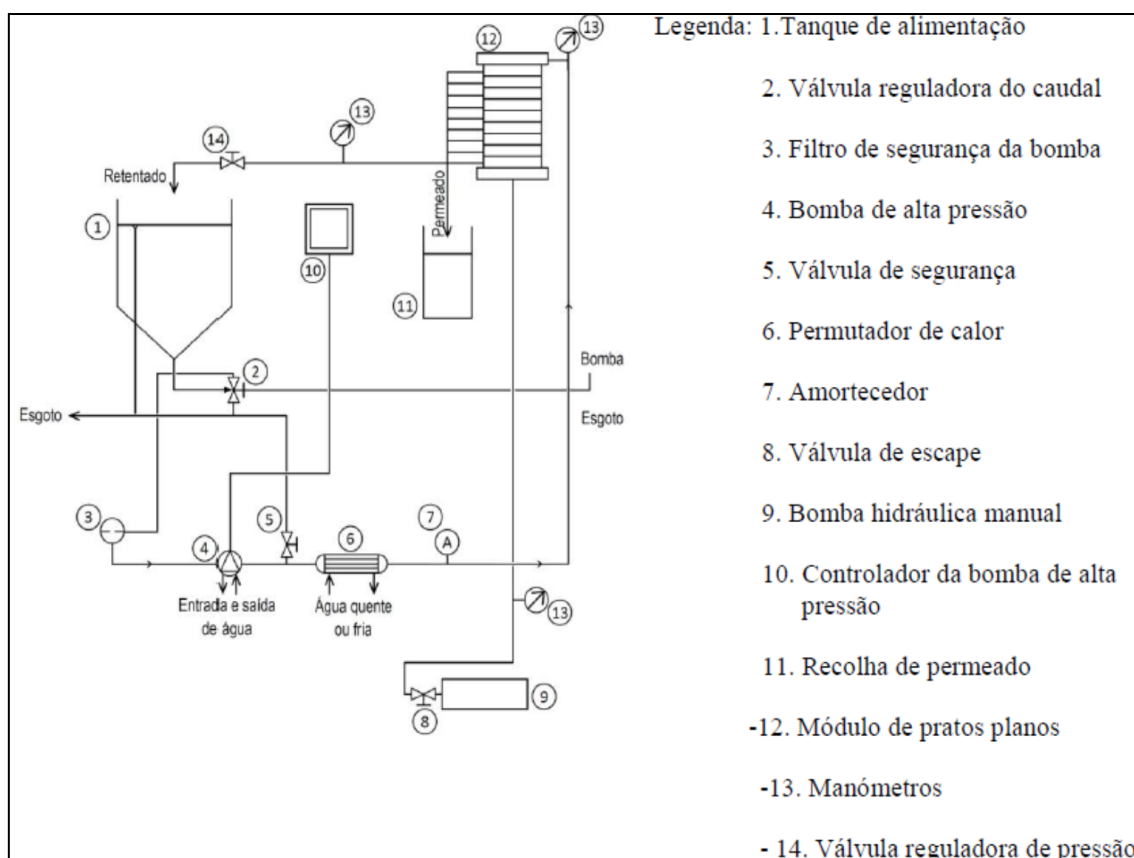


Figura 13 - Esquema da instalação de permeação utilizada

Fonte: Macedo (2010)

A célula de permeação (12) é constituída por um módulo de pratos planos, onde as membranas se agrupam em pares, ou seja, ambas as membranas assentam na parte superior e inferior de um mesmo prato colector de permeado. Os pratos são separados por espaçadores que funcionam como câmaras de alimentação de 0,5 mm de altura, encontrando-se divididos em 30 canais, de forma a proporcionar um escoamento uniforme e melhorar a transferência de massa na camada adjacente à membrana. O primeiro e o último disco colocados no módulo devem ser espaçadores.

Em cada prato existem colectores individuais para o permeado, que permitem testar membranas diferentes em simultâneo. Uma vez que a área superficial de cada membrana é de 0.018 m^2 , o número de pratos utilizado permite determinar a área superficial total de membrana, a qual poderá variar, como já referi, entre 0.036 m^2 quando utilizado um prato (duas membranas) e 0.072 m^2 quando utilizados dois pratos (quatro membranas). Neste estudo a área de membrana utilizada foi de 0.072 m^2 , o equivalente a 2 pares de membranas.

Os pratos de suporte e os espaçadores são de polissulfona e a estrutura do módulo é fabricada em aço inoxidável, adequado para trabalhar fluidos alimentares. A unidade possui um sistema hidráulico que permite comprimir o módulo de pratos planos (figura 14), tornando-o perfeitamente estanque.

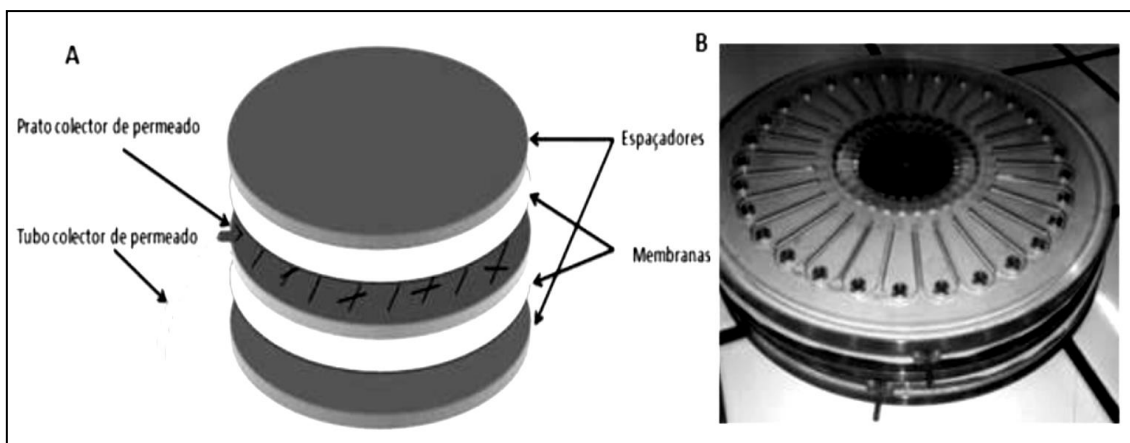


Figura 14 - Representação esquemática (A) e real (B) do módulo de membranas

Fonte: Monteiro (2016)

As membranas foram montadas no módulo e comprimidas, de acordo com o manual do fabricante e de seguida foram sujeitas a um ciclo de lavagem e desinfecção CIP, de acordo com o referido anteriormente em 3.4.2, durante o qual a instalação funcionou em modo de recirculação total. Findo o processo de lavagem e desinfecção, realizou-se a compactação das membranas, de acordo com o que já referido em 3.4.3.

3.5.2. Procedimento operativo

O funcionamento da instalação, envolve quatro fases, a seguir descritas: a) arranque; b) estabilização; c) recolha de amostras; d) paragem de operação.

a) Antes de iniciar o arranque da instalação deve garantir-se que a torneira da água está aberta, permitindo a refrigeração da bomba. Verificar se os coletores de permeado e o tubo de alimentação estão devidamente colocados na cuba. Antes do arranque, a válvula reguladora da pressão (14) deve ser fechada parcialmente, para evitar picos de pressão. Dá-se início ao funcionamento da bomba de fluxo cruzado, subindo gradualmente a velocidade de circulação de forma a permitir a saída do ar existente nas tubagens e no equipamento e, em simultâneo, pressionar as membranas firmemente contra os pratos. No caso de se pretender variar a velocidade da bomba, deve usar-se o painel controlador central. A pressão desejada deve ser acertada, rodando a válvula (14) até atingir o valor de pressão requerido.

Neste estudo, a instalação funcionou a uma velocidade 26 Hz, o correspondente a um fluxo de circulação de 10 L.min⁻¹.

Sempre que se regula uma nova pressão, se adiciona soro na cuba de alimentação ou se adiciona água nos ensaios em modo de diafiltração, deve aguardar-se que o sistema estabilize. Durante o período de estabilização, o permeado é recirculado para o tanque de alimentação durante 30 minutos, para

permitir estabilizar as condições de operação do sistema, designadamente a pressão, o caudal de circulação, a temperatura e a concentração das correntes de alimentação e permeado.

b) Após estabilização, o permeado é recolhido, sendo registado o tempo de permeação lido com um cronómetro. O fluxo volumétrico de permeado (J_v), expresso em m.s^{-1} é dado pela equação [3], pela razão entre o volume de permeado recolhido (V_p) e o produto do tempo de permeação gasto (t) pela área útil da membrana (A_m).

$$J_v = \frac{V_p (\text{m}^3)}{t (\text{s}) \times A_m (\text{m}^2)} \quad [3]$$

O volume de amostra recolhido é um compromisso entre o volume mínimo necessário para a análise e o volume máximo que pode ser usado para que não ocorram alterações significativas na concentração da solução de alimentação. São recolhidas amostras de concentrado, permeado e da alimentação, antes e depois da colheita de permeado, para determinar o coeficiente de rejeição aparente, de acordo com a equação [2].

c) Após cada operação é realizado um ciclo de lavagem e desinfecção com a instalação a funcionar em modo de recirculação total, de acordo com o procedimento descrito em 3.6.2. Para desligar a instalação, a válvula reguladora de pressão (14) deve ser enroscada no sentido de ficar quase completamente aberta, desliga-se o motor da bomba e fecha-se a água de arrefecimento.

3.6. Ensaios de permeação realizados

3.6.1. Determinação da permeabilidade hidráulica à água pura

A permeabilidade hidráulica das membranas de ultrafiltração foi determinada através da medição dos fluxos de água desionizada a 25 °C, a diferentes pressões transmembranares (1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 4,0 bar), a um caudal de circulação de 10,0 L.min⁻¹.

A permeabilidade hidráulica das membranas de nanofiltração foi obtida de forma idêntica, mas medindo os fluxos permeados à água desionizada às pressões transmembranares de 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 e 20,0 bar.

Os fluxos experimentais de água pura (J_w), em função do tempo (t) e da área da membrana (A_m) foram calculados através da equação [4]:

$$J_w = \frac{V_p (L)}{t (H) \times A_m (m^2)} \quad [4]$$

Com os valores dos fluxos de permeado de água pura, obtidos a cada uma das pressões transmembranares, obtém-se a recta de calibração (J_w vs ΔP). O declive da recta com ordenada na origem nula é a permeabilidade hidráulica da membrana à água pura, expressa em L.h⁻¹.m⁻².

No dia seguinte a cada ensaio, este processo repete-se, para avaliar a permeabilidade da membrana, a eficiência da lavagem e a possível ocorrência de colmatações.

Os valores obtidos nestas determinações são comparados com o valor obtido na primeira determinação (antes de qualquer ensaio).

3.6.2. Ensaio de ultrafiltração com as amostras em modo de recirculação total

Os ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total, ou seja, nos quais permeado e concentrado são recirculados para o tanque de alimentação, foram realizados com o soro de cabra pré-tratado (Alimentação = A).

Antes de colocar o soro no tanque de alimentação da instalação de permeação, foram realizados alguns procedimentos para garantir o bom funcionamento do equipamento, como por exemplo verificou-se se as válvulas de pressão e de esgoto estavam na posição correcta, se as tubagens de alimentação e de permeação estavam inseridas e desobstruídas e se a alimentação não se encontrava a uma temperatura muito alta.

Após aquelas verificações, realizou-se antes de cada ensaio, uma lavagem completa do sistema com 6 litros de soro, para remover alguns resíduos de água ou solução de desinfecção, que pudessem estar nas tubagens do equipamento. Esta lavagem foi realizada em modo de recirculação total, à temperatura ambiente, durante cerca de 15 minutos, a uma velocidade de 0,94 m.s⁻¹ e a uma pressão transmembranar de 1,0 bar.

No procedimento operativo, semelhante ao descrito em 3.5.2., fez-se variar a pressão, mantendo a velocidade de circulação e a temperatura. As pressões utilizadas foram as seguintes: 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 4,0 bar. A cada pressão ensaiada foi recolhido um volume mínimo de amostra para analisar, a fim de minimizar os efeitos de concentração.

Os objectivos dos ensaios em modo de recirculação total foram seleccionar a pressão transmembranar, que permitia obter maiores fluxos de permeado, simultaneamente com uma boa selectividade, a qual foi avaliada através da determinação dos coeficientes de retenção aparente. O caudal de circulação da alimentação foi mantido constante (10,0 L.min⁻¹) e a temperatura controlada através da maior ou menor abertura da torneira da água de arrefecimento. Com base nos resultados obtidos em modo de recirculação total seleccionaram-se

as condições experimentais mais adequadas para a realização dos ensaios de concentração. Os fluxos de permeado foram calculados de acordo com a equação [1].

Após cada ensaio procedeu-se ao processo de lavagem e desinfeção da membrana e no dia seguinte, voltou a determinar-se a permeabilidade hidráulica das membranas à água pura, para avaliar a taxa de recuperação dos fluxos de água pura. Caso tivessem recuperado 95% da sua permeabilidade inicial após a lavagem e desinfeção, as membranas seriam novamente usadas nos seguintes ensaios.

A designação das amostras assim como as análises realizadas, nos ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total, é apresentada na tabela 14.

Tabela 14 – Amostras e análises realizadas nos ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total

Amostra	Cód.	Análises realizadas				
		pH	Cond. Electrica	Milko scan	Microbiológicas	Outras F.Q.
Soro pré - tratado	A	*	*	*	-	-
Concentrados ⁽¹⁾	C _{1,0} ; C _{1,5} ; C _{2,0} ; C _{3,0} e C _{4,0}	*	*	*	-	-

Permeados⁽²⁾	P _{1,0} ; P _{1,5} ; P _{2,0} ; P _{3,0} e P _{4,0}	*	*	*	-	-
--------------------------------	---	---	---	---	---	---

(1) C₁; C_{1,5}; C₂; C₃ e C₄ são os concentrados obtidos às pressões de 1; 1,5; 2; 3 e 4 bar, respetivamente;

(2) P₁; P_{1,5}; P₂; P₃ e P₄, são os permeados correspondentes.

3.6.3. Ensaio de concentração

3.6.3.1. Concentração por ultrafiltração

Quando são feitos ensaios em modo de concentração (o permeado é separado, recirculando apenas a alimentação), nos quais os factores de concentração são determinados pela redução do volume da alimentação em relação ao volume inicial, é importante conhecer qual a capacidade interna da instalação, em termos de volume de líquido que pode acumular. Desta forma, antes de realizar qualquer ensaio em modo de concentração, determinou-se o volume morto da instalação, de acordo com o seguinte procedimento:

- Recirculou-se água desionizada na instalação e, de seguida, retirou-se a água do tanque, sem esvaziar as tubagens. O volume que ficou retido no seu interior é o volume morto (V_m).

- Preparou-se um volume fixo (V_0), duma solução aquosa de cloreto de sódio, a partir da dissolução duma massa (M) deste sal em água desionizada. Mediu-se a condutividade a 20 °C desta solução;

- Introduziu-se esta solução no tanque de alimentação, deixando-a circular durante 20 minutos, findo os quais desligou-se a instalação e mediu-se a condutividade final da solução, à mesma temperatura;
- A partir da recta de calibração da concentração em função da condutividade, apresentada no Anexo 1, determinou-se a concentração final da solução de cloreto de sódio (C.) O volume morto (V_m) foi então calculado pela equação [5]:

$$V_m = \frac{M}{C} - V_0 \quad [5]$$

Após a determinação do volume morto da instalação procedeu-se ao processo de concentração por ultrafiltração do soro pré-tratado. Introduziu-se inicialmente no tanque de alimentação um volume 8,75 L de soro pré-tratado, o qual foi concentrado até se atingir um factor de concentração volumétrico (FCV) de 2,5, definido de acordo com a equação [6]:

$$FCV = \frac{V_0}{V_R} = \frac{V_0}{V_0 - V_p} \quad [6]$$

onde: V_0 é o volume inicial de alimentação; V_p é o volume total de permeado recolhido e V_R é o volume final de concentrado.

Os ensaios de concentração foram realizados à pressão transmembranar de $2,0 \times 10^5$ Pa. A velocidade de circulação foi mantida a $0,94 \text{ m.s}^{-1}$, a temperatura na ordem dos 20°C . O pH médio durante os ensaios foi de 6 e a área de membrana utilizada foi de 0.072 m^2 . Os fluxos de permeado foram determinados de acordo com a equação [1], e, no final recolheram-se amostras de concentrados e permeados, para a realização de análises físico-químicas e microbiológicas, referidas em 3.2.3. e 3.2.4.

A influência do factor de concentração sobre os fluxos de permeado e as retenções aparentes, determinadas a partir dos resultados das análises químicas, foi analisada.

Às amostras dos permeados da ultrafiltração, para serem posteriormente sujeitas a nanofiltração, foi adicionado azida de sódio para evitar a sua contaminação biológica, conforme o procedimento adoptado por Jeantet *et al.* (2000), tendo sido então congeladas, em câmara de congelação, à temperatura de – 27 °C.

A amostragem relativa aos ensaios de ultrafiltração, seguida de diafiltração é apresentada na tabela 15.

Tabela 15 - Amostragem dos ensaios de ultrafiltração em modo de concentração

Amostra	Cód.	Análises realizadas				
		pH	Cond. Electrica	Milko scan	Microbiológicas	Outras F.Q.
Soro pré – tratado	A	*	*	*	*	*
Concentrado UF	CUF	*	*	*	-	*
Permeado UF	PUF	*	*	*	-	*
Concentrado DF 1	CDFU1	*	*	*	-	-
Permeado DF 1	PDFU1	*	*	*	-	-
Concentrado DF 2	CDFU2	*	*	*	-	-

Permeado DF 2	PDFU2	*	*	*	-	-
Concentrado DF 3	CDFU3	*	*	*	*	*
Permeado DF 3	PDFU3	*	*	*	*	*

3.6.3.2. Concentração por nanofiltração

Nos ensaios de nanofiltração em modo de concentração a alimentação é constituída por uma mistura dos permeados da ultrafiltração com os permeados das diafiltrações realizadas, conforme se pode observar na figura 11. Os ensaios foram realizados a uma pressão de $2,0 \times 10^6$ Pa, sendo a velocidade de circulação mantida a $0,94 \text{ m.s}^{-1}$, a temperatura na ordem dos $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O pH médio durante os ensaios foi de 6 e a área de membrana utilizada foi de 0.072 m^2 .

A concentração das amostras foi realizada até um FCV de 2,5.

Após cada ensaio procedeu-se ao processo de lavagem e desinfecção da membrana e no dia seguinte, voltou a determinar-se a permeabilidade hidráulica das membranas à água pura, para avaliar a resistência devida à colmatção e as taxas de recuperação dos fluxos de água pura. Caso tivessem recuperado 95% da sua permeabilidade inicial, após a lavagem e desinfecção, as membranas seriam novamente usadas nos seguintes ensaios.

A amostragem relativa aos ensaios de concentração por nanofiltração, seguida de diafiltração, é apresentada na tabela 16.

Tabela 16 - Amostragem dos ensaios de nanofiltração em modo de concentração

Amostra	Cód.	Análises realizadas				
		pH	Cond. Electrica	Milko scan	Microbiológicas	Outras F.Q.
Permeados da UF+DF	A	*	*	*	*	*
Concentrado NF	CNF	*	*	*	*	*
Permeado NF	PNF	*	*	*	*	*
Concentrados das 1ª e 2ª etapas da diafiltração	CDFN1 e CDFN2	*	*	*	-	-
Permeados das 1ª e 2ª etapas da diafiltração	PDFN1 e PDFN2	*	*	*	-	-
Concentrado DF 3	CDFN3	*	*	*	*	*
Permeado DF 3	PDFN3	*	*	*	*	*

3.6.3.3. Diafiltração

Depois dos ensaios em modo de concentração, quer de ultrafiltração, quer de nanofiltração, realizou-se a diafiltração. Este processo foi realizado nas mesmas condições operacionais dos ensaios em modo de concentração e adicionando ao tanque de alimentação um volume de água desionizada igual ao triplo do volume de concentrado presente no tanque, tendo-se efectuado a permeação até à recolha de um volume idêntico de permeado. Foi igualmente recolhido um volume mínimo de concentrado e permeado, para a realização das análises físico-químicas e microbiológicas, referidas em 3.2.3 e 3.2.4. Desta forma, os diavolumes utilizados (V_d) foram 3, de acordo com a relação entre o volume de permeado recolhido durante a diafiltração (V_p) e o volume inicial de concentrado antes da diafiltração (V_0), dado pela equação [7]:

$$V_d = \frac{V_p}{V_0} \quad [7]$$

No caso da diafiltração do concentrado da ultrafiltração, o objetivo é purificar o concentrado proteico, através da permeação da lactose e sais minerais para o permeado. Desta forma, a diafiltração permite a produção de concentrados proteicos de soro de elevado teor de proteínas.

A realização da diafiltração do concentrado de lactose obtido por nanofiltração permite também a obtenção de um concentrado purificado devido à permeação de minerais e outros componentes de massas molares muito pequenas.

4. Apresentação e discussão de resultados

4.1. Determinação do volume morto

O volume morto da instalação foi determinado de acordo com o procedimento acima descrito em 3.6.3.a). A partir da condutividade da solução de cloreto de sódio, obteve-se a sua concentração através da recta de calibração para este sal, apresentada no Anexo 1.

O resultado obtido é apresentado na tabela 17.

Tabela 17 - Determinação do volume morto da instalação de permeação

V_0 (m³)	$K_{\text{NaCl } 20^\circ\text{C}}$ (mS.cm⁻¹)	C_{NaCl} (kg.m⁻³)	M (kg)	V_m (m³)
5,00 x 10 ⁻³	1,52	8,19 x 10 ⁻¹	5,01 x 10 ⁻³	1,11 x 10 ⁻³

A capacidade interna da instalação, em termos de volume de líquido que pode acumular é de 1,11 x 10⁻³ m³.

4.2. Determinação da permeabilidade hidráulica à água pura

A permeabilidade hidráulica das membranas de ultrafiltração e de nanofiltração foi determinada a partir do declive da recta de calibração, obtida a partir dos fluxos de permeado de água desionizada, convertidos para a temperatura de referência de 25 °C, em função da pressão transmembranar aplicada, nas condições operatórias descritas em 3.6.1.

Os resultados obtidos para ambas as membranas utilizadas, são apresentados na figura 15, na qual se pode verificar que a permeabilidade hidráulica das membranas RC70PP é $1,0 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e a permeabilidade hidráulica das membranas NF99 é $1,0 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, portanto dez vezes inferior.

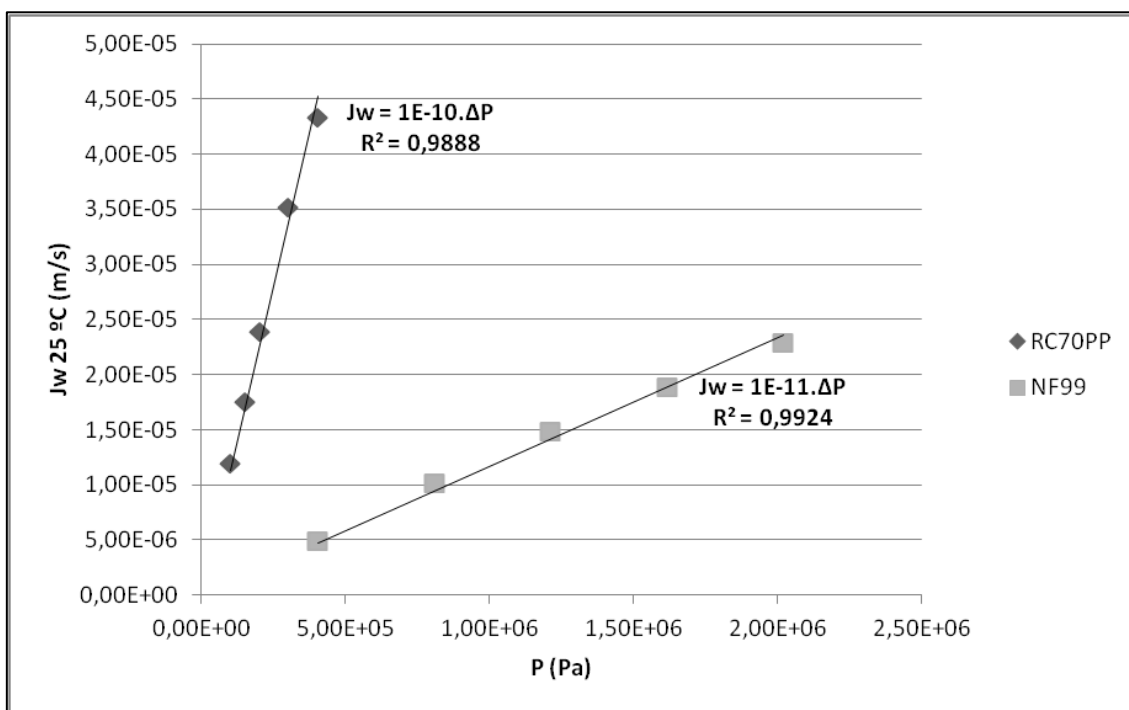


Figura 15 - Permeabilidade hidráulica à água pura (J_w) das membranas RC70PP e NF.

Verifica-se que os fluxos de permeado aumentam linearmente com a pressão transmembranar aplicada, em ambas as membranas e para a gama de pressões usadas. As membranas RC70PP são membranas de ultrafiltração pelo que apresentam fluxos de permeado à água pura superiores em todas as pressões analisadas, e consequentemente, uma maior permeabilidade hidráulica à água pura. Nestas membranas, a dimensão de poro médio é maior obtendo-se, portanto, maiores fluxos de permeação. Estes resultados coincidem com resultados obtidos em estudos homólogos, realizados por Macedo (2010), Macedo *et al.* (2014) e Monteiro (2016).

4.2.1. Avaliação da eficiência da lavagem e desinfecção das membranas

Tal como já referido nas seções anteriores, no dia seguinte a cada ensaio, determina-se novamente a permeabilidade hidráulica das membranas à água pura, para avaliar a eficiência da lavagem e a possível ocorrência de colmatações. Os valores obtidos nestas determinações são comparados com o valor obtido na permeabilidade hidráulica inicial.

Na figura 16 podemos observar que, após a lavagem e desinfecção a permeabilidade hidráulica das membranas RC70PP manteve-se praticamente constante, pelo que as mesmas membranas foram usadas no ensaio seguinte. Após a lavagem, os fluxos de permeado obtidos às várias pressões foram ligeiramente superiores, provavelmente devido ao efeito elástico das membranas que, à passagem do soro, sofrem um processo de relaxamento, que conduz a um ligeiro aumento dos poros (Macedo, 2010). Porém, este efeito foi muito pequeno pois a permeabilidade hidráulica manteve-se constante.

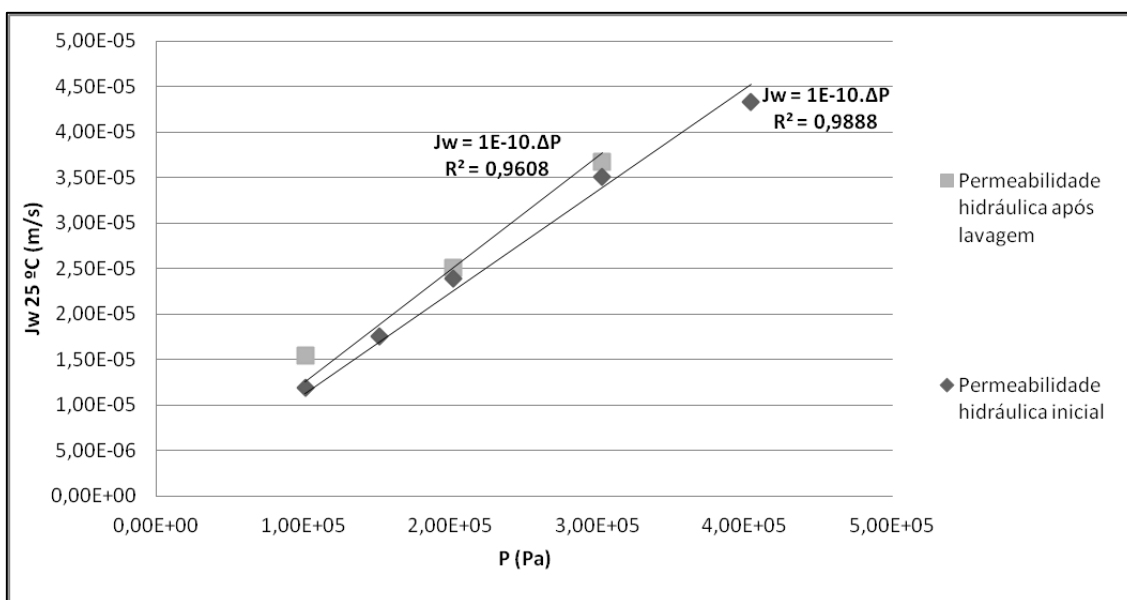


Figura 16 - Eficiência das lavagens nas membranas RC70PP

Na figura 17 podemos observar também, que após o ensaio e lavagem, a permeabilidade hidráulica das membranas NF99 se manteve constante, o que permitiu a sua utilização no ensaio seguinte.

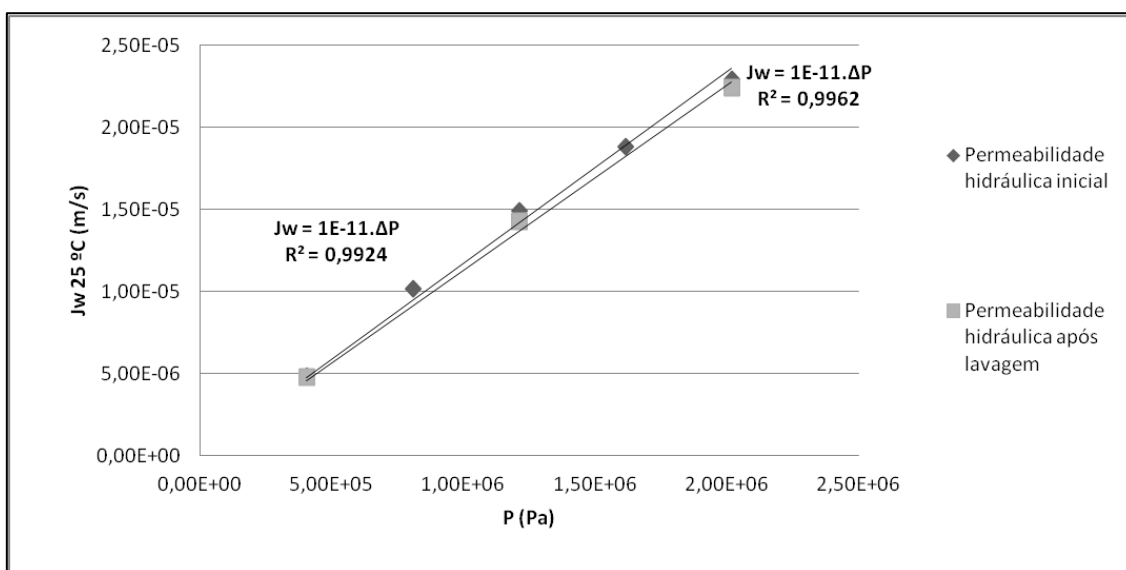


Figura 17 - Eficiência da lavagem nas membranas NF99

Verificou-se portanto que, em ambos os processos, a lavagem e desinfecção das membranas foi eficiente, não tendo ocorrido colmatações nem sendo necessário substituir as membranas.

4.3. Caracterização física e química do soro inteiro e pré-tratado

Como referido em 3.2.2., o soro antes de ser usado nos processos de separação sofreu um conjunto de pré-tratamentos. A tabela 18 apresenta a caracterização física e química média (nos Anexos II e III estão apresentados os valores para cada amostra) do soro bruto inteiro e do soro pré-tratado usado neste estudo.

Tabela 18 - Caracterização física e química média do soro bruto inteiro e do soro pré-tratado

	Soro bruto inteiro	Soro pré-tratado
Gordura (% m/m)	1,06 ± 0,19	0,44 ± 0,09
Proteína (% m/m)	0,45 ± 0,09	0,44 ± 0,06
Lactose (% m/m)	5,11 ± 0,33	5,12 ± 0,21
ST (% m/m)	7,45 ± 0,70	6,98 ± 0,73
SNG (% m/m)	6,23 ± 0,29	6,25 ± 0,20
pH	5,68 ± 0,72	5,90 ± 0,79
Cond. elec. (mS/cm)	20,67 ± 2,34	21,00 ± 2,83
Cinzas	2,13 ± 0,03	1,81 ± 0,11
Cloretos (% m/m)	0,95 ± 0,02	0,90 ± 0,03
NaCl (% m/m)	1,58 ± 0,04	1,48 ± 0,06
Ortofosfatos (% m/m)	8,09 ± 0,55	1,09 ± 0,37
Ca (% m/m)	0,01	0,01
Mg (% m/m)	0,01	< L.D.
K (% m/m)	0,02	0,01
Na (% m/m)	0,16	0,14

Confirma-se portanto que o soro estudado foi um soro doce, pois apresentou um pH superior a 5. Comparando os valores obtidos neste estudo, com os valores referidos por Antunes (2003), apresentados na tabela 5 (apresentada em 2.1.2.), observamos que neste estudo, os teores médios de lactose, cinza e sólidos totais (ligeiramente) são superiores, enquanto os teores de gordura e proteína são inferiores. Também comparativamente ao estudo realizado por

Monteiro (2016), verifica-se que neste estudo, os teores de gordura, proteína, lactose e sólidos totais são superiores. Estas diferenças podem ser explicadas pela qualidade sazonal dos leites usados na produção de queijo, e consequentemente, do soro. Como sabemos, os leites produzidos na primavera, época em que decorreu a actividade experimental deste estudo, apresentam teores de gordura e proteína superiores, resultante da qualidade das pastagens nesta altura do ano (Azedo, 2015).

Os principais objectivos dos pré-tratamentos foram reduzir tanto quanto possível, o teor de sólidos em suspensão, o teor de gordura, como podemos ver na figura 18, e a carga microbiana indesejável, como veremos em 4.6.

Verifica-se que as maiores reduções, após o pré-tratamento do soro, ocorreram por ordem crescente, nos teores de sólidos totais, gordura e fosfatos.

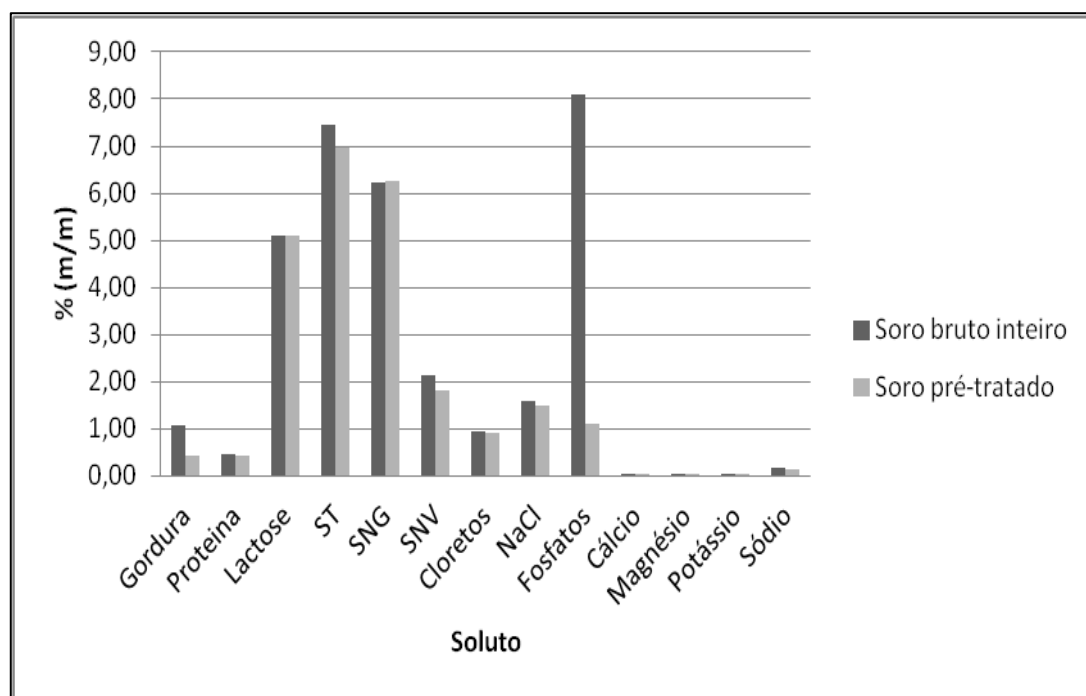


Figura 18 - Comparação física e química entre o soro bruto inteiro e o soro pré-tratado

4.4. Ensaios de ultrafiltração

Neste subcapítulo, apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de ultrafiltração, com as membranas RC70PP, em modo de recirculação total e em modo de concentração.

4.4.1. Ensaios em modo de recirculação total

Como referido em 3.6.2., foram realizados ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total para determinar as condições operatórias que permitiam obter maiores fluxos de permeado. Na figura 19 podemos observar que os fluxos de permeado crescem de uma forma aproximadamente linear com a pressão transmembranar aplicada, até à pressão de $4,00 \times 10^5$ Pa.

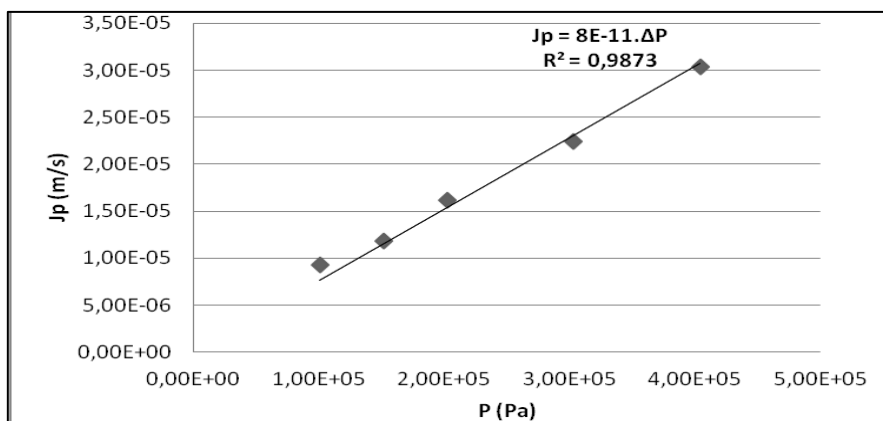


Figura 19 – Variação dos fluxos permeados em função da ΔP aplicada

Nas amostras de concentrados e permeados recolhidas às várias pressões, analisaram-se os seguintes parâmetros: proteína bruta, lactose e sólidos totais (resultados apresentados no Anexo IV) e avaliou-se a selectividade das membranas, através da determinação dos coeficientes de rejeição aparente à proteína bruta, lactose e sólidos totais. A tabela 19 apresenta os valores obtidos.

Tabela 19 - Selectividade das membranas RC70PP em modo de recirculação total

P (Pa)	Rejeição aparente (%)		
	Proteína	Lactose	Sólidos totais
1,01 x 10 ⁵	70,83	3,89	9,59
1,52 x 10 ⁵	75,23	6,91	10,29
2,02 x 10 ⁵	76,47	7,61	10,29
3,03 x 10 ⁵	69,91	10,48	11,96
4,04 x 10 ⁵	62,62	12,11	12,58

Verifica-se que, nos solutos analisados, os coeficientes de rejeição aparentes aumentaram com a pressão transmembranar aplicada, à excepção da proteína a pressões transmembranares de 3,03 x 10⁵ Pa e 4,04 x 10⁵ Pa. A rejeição aparente da proteína é mais elevada à pressão de 2,02 x 10⁵ Pa.

Segundo Mulder (1996), o facto das rejeições aumentarem com a pressão transmembranar aplicada, poderá estar relacionada com o fenómeno de polarização de concentração, mais importante a pressões mais elevadas, o que poderá provocar uma maior rejeição aparente dos componentes de menor massa molar, como a lactose.

Perante os resultados obtidos e de forma a maximizar os fluxos de permeação de forma eficiente, permitindo uma boa separação dos solutos, optou-se por realizar os ensaios de ultrafiltração em modo de concentração, a uma pressão de 2,02 x 10⁵ Pa, pois a esta pressão, a rejeição aparente à proteína, bem como a diferença entre as rejeições aparentes à proteína e à lactose, são mais elevadas.

4.4.2. Ensaio em modo de concentração

Estes ensaios foram realizados a 25 °C, usando uma área de membrana de 0,072 m², à pressão de 2,0 x 10⁵ Pa, à velocidade de recirculação de 0,94 m.s⁻¹

4.4.2.1. Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado

A influência do factor de concentração em volume (FCV) sobre os fluxos de permeado por ultrafiltração (Anexo V), foi analisada nos ensaios de concentração, até um FCV de 2,5. O concentrado resultante foi usado na subsequente diafiltração. A figura 20 apresenta os valores médios obtidos.

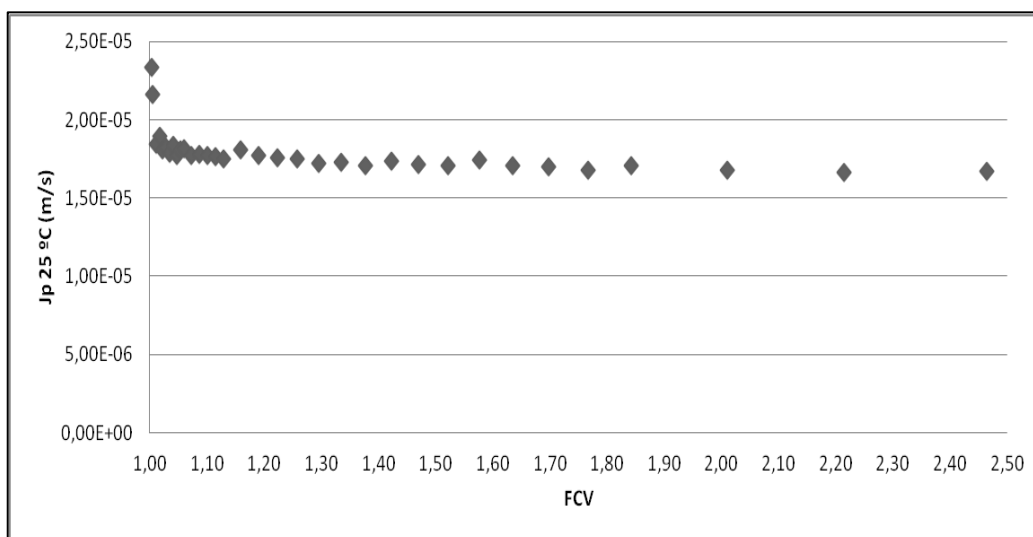


Figura 20 - Influência do FCV sobre os fluxos permeados por UF, obtido com membranas RC70PP, à pressão de $2,00 \times 10^5$ Pa, velocidade de circulação de $0,94 \text{ m s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Verifica-se que, como seria expectável, o fluxo de permeado sofreu, em função do FCV, um decréscimo inicial, devido à provável polarização de concentração (Macedo, 2010), tendendo seguidamente para um fluxo de permeado médio constante de $1,78 \times 10^{-5} \pm 1,30 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Este comportamento do fluxo até ao FCV analisado indica-nos que o processo é estável, não tendo ocorrido qualquer colmatção significativa das membranas (Mulder, 1986), nas condições operatórias usadas. Seria interessante analisar este comportamento até FCV's mais elevados e também pressões mais elevadas, a fim de avaliar a possibilidade de "scale-up" deste processo.

4.4.2.2. Ensaios em modo de diafiltração

Realizaram-se ensaios de ultrafiltração em modo de diafiltração (DF) descontínua, cada um dos quais, faseados em três etapas: DF1; DF2 e DF3. Em todos os casos, a alimentação do processo de diafiltração correspondeu ao concentrado proteico obtido no ensaio de concentração antecedente. O fluxo de permeado médio, foi de $2,04 \times 10^{-5} \pm 3,58 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Este fluxo médio (figura 21) e (Anexo VI) é superior ao observado nos ensaios de concentração (figura 20, devido ao efeito de diluição).

Verificou-se a existência de um declive acentuado em todas as etapas, no instante inicial em que se adiciona água, devido ao efeito da diluição por um lado e, por outro lado à maior acumulação de espécies permeáveis junto à membrana.

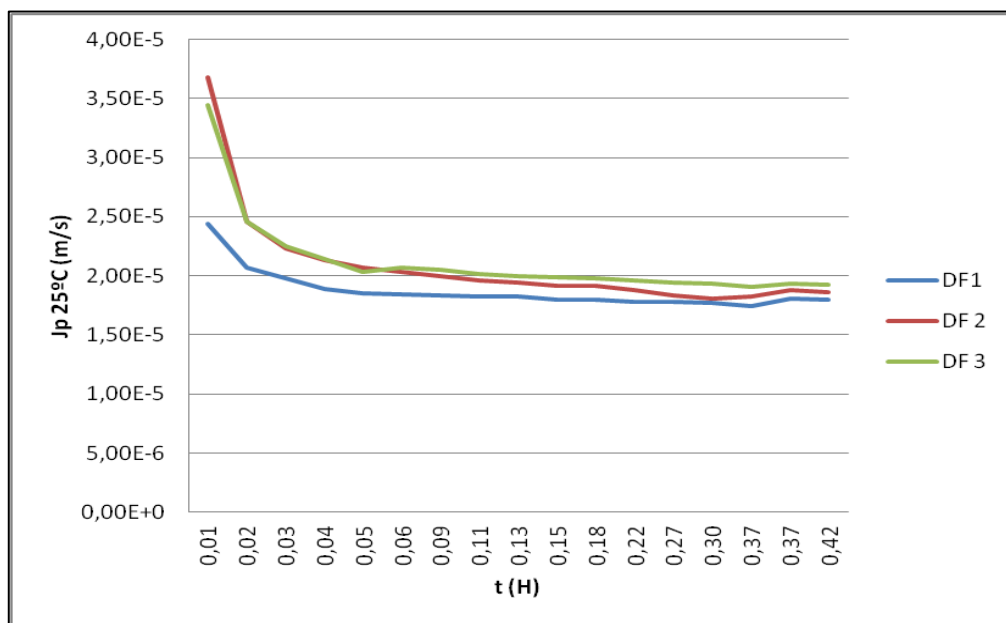


Figura 21 - Variação média dos fluxos permeados com o tempo, nos ensaios de ultrafiltração em modo de diafiltração

4.4.2.3. Caracterização física e química das correntes fracionadas por ultrafiltração

A caracterização físico-química dos concentrados e permeados (Anexo VII), resultantes dos ensaios de ultrafiltração em modo de concentração e diafiltração, envolveu um conjunto de análises, cujos resultados médios (\pm DP) se apresentam na tabela 20.

Tabela 20 - Caracterização física e química média das correntes fracionadas por ultrafiltração

	AUF	CUF	PUF	CDFU 1	PDFU 1	CDFU 2	PDFU 2	CDFU 3	PDFU 3
Gordura (% m/m)	0,44 \pm 0,09	0,38 \pm 0,10	0,35 \pm 0,11	0,49 \pm 0,09	0,46 \pm 0,10	0,57 \pm 0,10	0,54 \pm 0,09	0,61 \pm 0,10	0,58 \pm 0,08
Proteína (% m/m)	0,44 \pm 0,06	0,93 \pm 0,18	0,14 \pm 0,13	0,89 \pm 0,16	0,06 \pm 0,06	0,84 \pm 0,07	0,06 \pm 0,05	1,00 \pm 0,20	0,07 \pm 0,06
Lactose (% m/m)	5,12 \pm 0,21	5,27 \pm 0,21	5,31 \pm 0,68	3,53 \pm 0,26	3,42 \pm 0,25	2,24 \pm 0,42	2,08 \pm 0,37	1,52 \pm 0,45	1,26 \pm 0,33
ST (% m/m)	6,98 \pm 0,73	7,63 \pm 0,86	7,14 \pm 1,53	5,61 \pm 0,07	4,64 \pm 0,14	4,34 \pm 0,34	3,36 \pm 0,34	3,57 \pm 0,62	2,47 \pm 0,45
SNG (% m/m)	6,25 \pm 0,20	6,86 \pm 0,32	6,09 \pm 0,69	5,12 \pm 0,16	4,18 \pm 0,20	3,77 \pm 0,36	2,83 \pm 0,35	3,13 \pm 0,52	2,01 \pm 0,31
pH	5,90 \pm 0,79	6,22 \pm 0,08	6,10 \pm 0,23	6,30 \pm 0,10	6,21 \pm 0,20	6,34 \pm 0,11	6,29 \pm 0,13	6,36 \pm 0,10	6,32 \pm 0,09
Cond. elec. (mS)	21,00 \pm 2,83	20,00 \pm 0,87	20,00 \pm 0,87	13,10 \pm 2,85	13,77 \pm 2,64	9,93 \pm 0,87	10,90 \pm 2,44	6,87 \pm 1,51	7,17 \pm 1,64
Cinzas	1,81 \pm 0,11	1,64 \pm 0,05	2,00 \pm 0,24	-	-	-	-	0,42 \pm 0,13	0,39 \pm 0,09
Cloretos (% m/m)	0,90 \pm 0,03	0,93 \pm 0,07	0,92 \pm 0,08	-	-	-	-	0,28 \pm 0,02	0,24 \pm 0,06

NaCl (% m/m)	1,48 ± 0,06	1,53 ± 0,13	1,51 ± 0,12	-	-	-	-	0,46 ± 0,03	0,40 ± 0,09
Ortofosfatos (% m/m)	1,09 ±0,37	2,49 ± 0,73	0,71 ± 0,26	-	-	-	-	3,66 ± 0,81	2,68 ± 0,98
Ca (% m/m)	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	< L.D.	< L.D.
Mg (% m/m)	< L.D.	0,01	0,01	-	-	-	-	< L.D.	< L.D.
K (% m/m)	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	< L.D.	< L.D.
Na (% m/m)	0,14	0,15	0,11	-	-	-	-	0,03	0,03

Diante do exposto na tabela acima apresentada, verifica-se que o teor de gordura presente no soro sofreu uma diminuição durante o processo de concentração, sendo depois concentrada durante os processos de diafiltração. Os concentrados finais obtidos apresentam concentrações de gordura superiores.

Confirmando o principal objetivo dos ensaios de ultrafiltração em modo de concentração, o teor de proteína nos concentrados aumentou durante todo o processo, em relação à alimentação e ao concentrado inicial, uma vez que este componente é preferencialmente retido pelas membranas de ultrafiltração, enquanto nos permeados a concentração manteve-se sempre estável e baixa. Estes resultados estão em concordância com outros resultados obtidos em estudos homólogos realizados por Baldasso (2008).

A concentração de lactose, sólidos totais, sólidos não gordos e teor mineral foi diminuindo ao longo do processo de diafiltração, pois estes componentes foram sendo removidos para a corrente de permeado, obtendo-se desta forma concentrados proteicos mais purificados.

Os valores de pH aumentaram nos concentrados e permeados obtidos tanto no processo de concentração como nas diafiltrações, sendo mais altos nos concentrados do que nos permeados, em especial em CDFU3. Por outro lado, a condutividade eléctrica diminui ao longo da ultrafiltração, consequência da permeação preferencial dos minerais para a corrente de permeado.

Quanto aos minerais, verifica-se que em todos os concentrados e permeados obtidos, os elementos predominantes são os fosfatos e o cloreto. A elevada concentração de cloretos deve-se à adição de cloreto de sódio, durante o processo de fabrico do queijo. Pereira *et al.* (2002) observaram resultados semelhantes em concentrados proteicos de soro de ovelha, resultante do fabrico de queijo, ao qual era adicionado cloreto de sódio ao leite.

Comparando os concentrados e os permeados finais com os iniciais, verifica-se que, à excepção dos fosfatos, todos os minerais sofreram um decréscimo da sua concentração ao longo dos processos de diafiltração e que são preferencialmente transportados para a corrente de permeado, como é expetável em ultrafiltração, na ausência de fenómenos que alterem a seletividade da membrana, como por exemplo a formação de depósitos. As concentrações de cálcio, magnésio, e potássio são semelhantes nos concentrados e permeados, o que significa que permearam livremente a membrana (a rejeição aparente é zero). Diante dos resultados obtidos, calculou-se a rejeição aparente média à gordura, proteína, lactose, sólidos totais e sólidos não gordos, para as correntes fraccionadas por ultrafiltração (ensaios em modo de concentração e diafiltração), apresentados na figura 22.

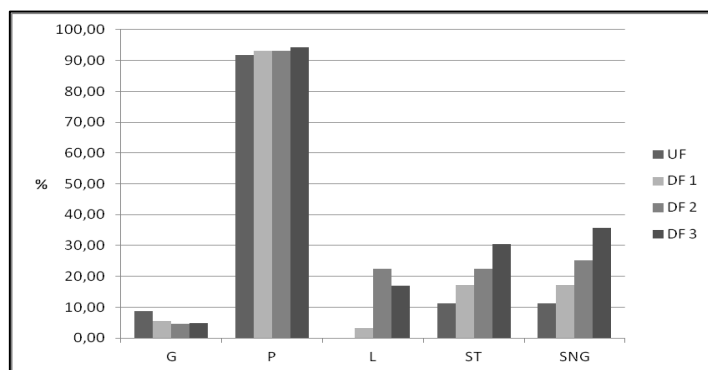


Figura 22 - Rejeição aparente média das correntes fraccionadas por UF

As adições sucessivas de água pura, em intervalos de tempo curtos, permitem obter rejeições à proteína elevadas e tendencialmente crescentes, o que é indicativo de que a retenção a este soluto é quase total e que a membrana apresenta uma elevada capacidade seletiva para esta espécie. Rejeições mais baixas à gordura e à lactose (UF e DF1), o que significa concentrações bastante próximas no concentrado e permeado (Tabela 20), indicam que a membrana apresenta uma capacidade de rejeição mais baixa para estas espécies. A rejeição aparente aos sólidos totais e sólidos não gordos aumentou gradualmente, ao longo dos processos de diafiltração.

4.5. Ensaios de nanofiltração

Neste subcapítulo, apresentam-se os resultados obtidos na nanofiltração dos permeados da ultrafiltração do soro, com as membranas NF, em modo de concentração. Estes ensaios foram realizados a 25 °C, usando uma área de membrana de 0,072 m², à pressão de 2,0 x 10⁶ Pa e à velocidade de recirculação de 0,94 m.s⁻¹.

4.5.1. Influência do factor de concentração nos fluxos de permeado

A influência do factor de concentração em volume (FCV) sobre os fluxos de permeado por nanofiltração (Anexo VIII), foi analisada nos ensaios de concentração, até um FCV de 3,0. O concentrado resultante do ensaio de concentração foi usado na subsequente diafiltração. A figura 23 apresenta os valores médios obtidos.

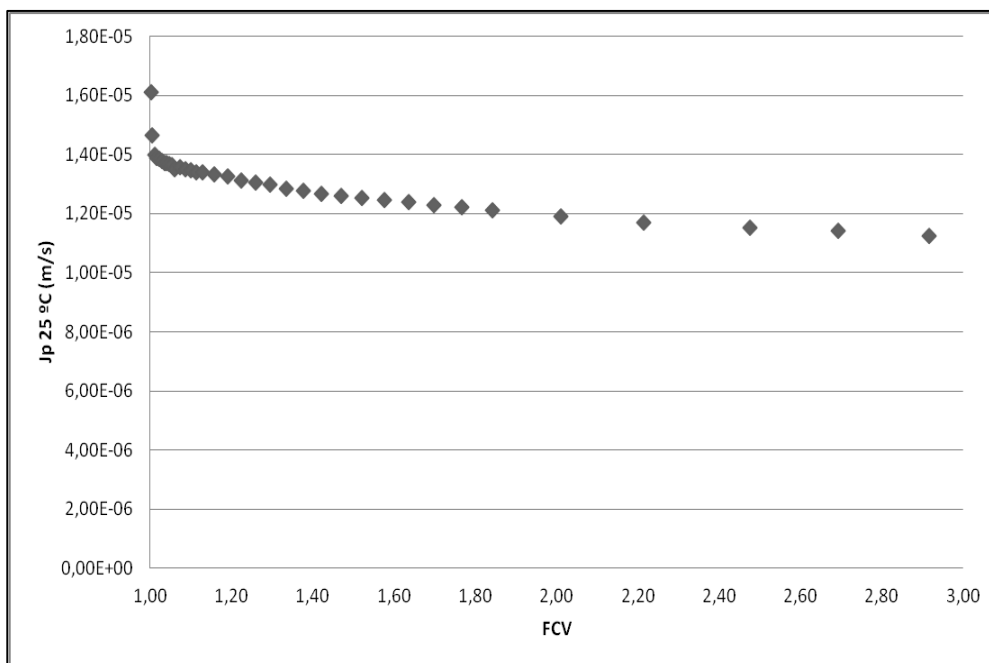


Figura 23 - Influência do FCV nos fluxos de permeado por NF, com membranas NF, à pressão de 2.0×10^6 Pa, velocidade de circulação de $0,94 \text{ ms}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Verifica-se que o fluxo de permeado diminui à medida que o FCV aumenta, tendo sofrido inicialmente um decréscimo mais acentuado. Segundo Macedo (2010), o decréscimo dos fluxos de permeado ocorre como consequência da polarização por concentração, do aumento da pressão osmótica e/ou da colmatação das membranas, aumentando a intensidade destes fenómenos à medida que cresce a concentração. Também Baldasso (2008) observou que o fluxo de permeado tende a diminuir com o aumento do FCV.

O fluxo de permeado médio foi de $1,31 \times 10^{-5} \pm 9,64 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, inferior ao fluxo permeado médio do ensaio de ultrafiltração em modo de concentração. Este facto deve-se à diferença existente nas dimensões dos poros das membranas, mais reduzidos nas membranas de nanofiltração, e à acumulação de solutos de baixo peso molar na alimentação, o que conduz ao aumento da pressão osmótica e, consequentemente da pressão efetiva.

4.5.2. Ensaios em modo de diafiltração

Tal como nos ensaios de ultrafiltração, realizaram-se igualmente processos de diafiltração (DF) descontinua, faseados em três etapas, onde em todas as fases a alimentação do processo de diafiltração, correspondeu ao concentrado de lactose obtido no ensaio de concentração antecedente. A figura 24 apresenta os valores médios dos fluxos de permeado em função do tempo (Anexo IX).

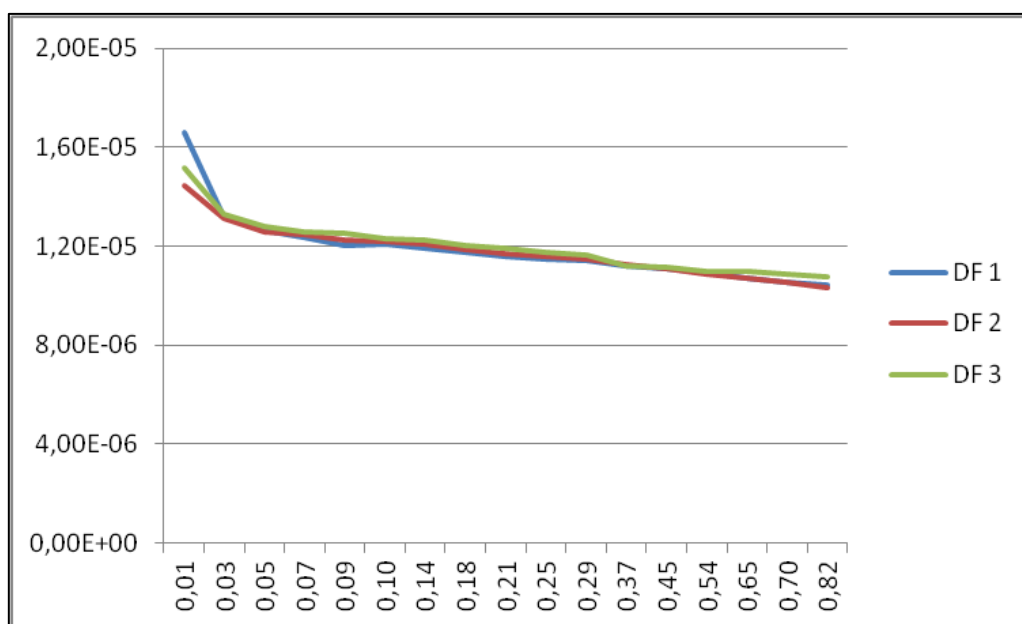


Figura 24 - Variação média dos fluxos permeados em função do tempo, nos ensaios de nanofiltração em modo de diafiltração

Verifica-se que os fluxos de permeado diminuem ao longo do tempo, havendo um declive mais acentuado em todas as etapas de diafiltração, no instante inicial em que se adiciona água, devido ao efeito da diluição e à possível acumulação de espécies junto à membrana. O fluxo de permeado médio foi de $1,19 \times 10^{-5} \pm 1,18 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, inferior ao fluxo permeado médio dos ensaios de nanofiltração em modo de concentração.

4.5.3. Caracterização física e química das correntes fracionadas por nanofiltração

A caracterização físico-química dos concentrados e permeados (Anexo X), resultantes dos ensaios de nanofiltração em modo de concentração e diafiltração, envolveu igualmente um conjunto de análises, cujos resultados médios (\pm DP) se apresentam na tabela 21.

Tabela 21 - Caracterização das correntes fracionadas por nanofiltração

	ANF	CNF	PNF	CDFN 1	PDFN 1	CDFN 2	PDFN 2	CDFN 3	PDFN 3
Gordura (% m/m)	0,48 \pm 0,07	0,47 \pm 0,05	0,58 \pm 0,02	0,53 \pm 0,02	0,63 \pm 0,07	0,57 \pm 0,03	0,67 \pm 0,01	0,60 \pm 0,02	0,69 \pm 0,02
Proteína (% m/m)	0,13 \pm 0,04	0,23 \pm 0,02	0,04 \pm 0,05	0,25 \pm 0,03	0,04 \pm 0,01	0,27 \pm 0,03	0,06 \pm 0,01	0,27 \pm 0,05	0,05 \pm 0,02
Lactose (% m/m)	3,72 \pm 1,43	7,62 \pm 2,02	< L.D.	7,93 \pm 2,13	< L.D.	8,23 \pm 2,32	< L.D.	7,60 \pm 2,32	< L.D.
ST (% m/m)	5,21 \pm 1,50	7,08 \pm 3,90	1,09 \pm 0,39	9,42 \pm 2,14	1,09 \pm 0,02	9,77 \pm 2,34	1,14 \pm 0,03	9,53 \pm 2,65	0,99 \pm 0,36
SNG (% m/m)	4,69 \pm 1,57	8,55 \pm 2,03	0,44 \pm 0,02	8,88 \pm 2,15	0,46 \pm 0,01	9,20 \pm 2,35	0,47 \pm 0,03	8,57 \pm 2,36	0,47 \pm 0,03
pH	6,26 \pm 0,09	6,27 \pm 0,06	6,20 \pm 0,30	6,28 \pm 0,06	6,04 \pm 0,09	6,32 \pm 0,04	6,03 \pm 0,08	6,32 \pm 0,05	5,99 \pm 0,09
Cond. elec. (mS)	21,22 \pm 7,71	18,22 \pm 3,11	16,67 4,55 \pm	14,33 \pm 2,83	12,11 \pm 3,41	9,69 \pm 2,18	8,70 \pm 2,41	7,79 \pm 1,38	5,72 \pm 1,77
Cinzas	3,62 \pm 3,61	1,97 \pm 0,48	1,22 \pm 0,81	-	-	-	-	0,73 \pm 0,27	0,19 \pm 0,07
Cloretos (% m/m)	0,77 \pm 0,32	1,08 \pm 0,29	0,99 \pm 0,52	-	-	-	-	0,27 \pm 0,05	0,20 \pm 0,03

NaCl (% m/m)	1,27 ± 0,53	1,78 ± 0,48	1,63 ± 0,84	-	-	-	-	0,45 ± 0,09	0,33 ± 0,05
Ortofosfatos (% m/m)	28,73 ± 12,01	30,05 ± 10,57	< L.D.	-	-	-	-	28,99 ± 10,33	< L.D.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a concentração de gordura aumenta durante o processo de nanofiltração, particularmente ao longo das diafiltrações. Ao contrário do que aconteceu durante o processo de ultrafiltração (Tabela 20), os concentrados obtidos apresentam concentrações de gordura mais baixos do que os permeados.

A fracção proteica continua a ser concentrada. Tal como aconteceu no processo de ultrafiltração (Tabela 20), embora em menor dimensão, a concentração de proteína nos concentrados aumentou durante todo o processo (NF + DF), em relação à alimentação (ANF) e ao concentrado inicial (CNF), uma vez que este componente continua a ser retido pelas membranas de nanofiltração, enquanto nos permeados a concentração manteve-se sempre estável e baixa. Estes resultados estão em concordância com outros resultados obtidos em estudos homólogos realizados por Baldasso (2008), Macedo (2010) e Monteiro (2016).

Como previsível, a concentração de lactose foi praticamente recuperada nos concentrados obtidos ao longo dos processos de concentração e diafiltração. Os permeados obtidos estavam, aparentemente, isentos de lactose.

A concentração de sólidos totais e sólidos não gordos foi também recuperada, aumentaram durante todo o processo, em relação à alimentação e ao concentrado inicial, apresentando igualmente concentrações superiores nos concentrados. Com a adição de água à alimentação, parte dos sólidos (totais e não gordos) e da lactose retidos na nanofiltração são transferidos para os concentrados durante a diafiltração, pelo que a sua concentração aumenta gradualmente. A par da lactose, as concentrações máximas de sólidos totais e

sólidos não gordos, atingiram-se no concentrado da DF2. Por outro lado, a concentração de sólidos não voláteis diminui face à alimentação, tanto nos concentrados como nos permeados.

Os valores de pH aumentaram, face à alimentação, nos concentrados obtidos ao longo dos processos de concentração e diafiltração, mas baixaram nos permeados.

A condutividade elétrica diminui ao longo de todo o processo nos concentrados, consequência principalmente da diminuição do teor de cloretos, devido à sua permeação através da membrana.

A concentração de fosfatos foi praticamente nula em todos os permeados obtidos (NF + DF), pois os iões bivalentes ou de carga superior são preferencialmente retidos pelas membranas de NF.

Diante dos resultados obtidos, calculou-se a rejeição aparente média à gordura, proteína, lactose, sólidos totais e sólidos não gordos, para as correntes fraccionadas por nanofiltração (ensaios em modo de concentração e diafiltração) e que são apresentados na figura 25.

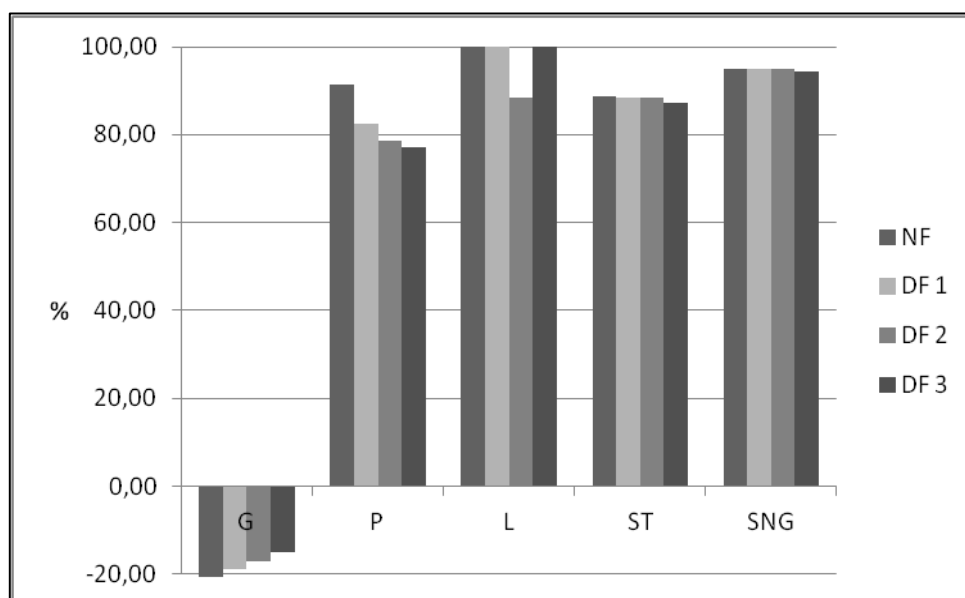


Figura 25 - Rejeições aparentes médias das correntes fraccionadas por NF

De acordo com as rejeições aparentes médias obtidas, podemos confirmar que as membranas rejeitam completamente a lactose, ao longo dos processos de concentração e diafiltração (DF1 e DF3), possibilitando a sua recuperação.

Verifica-se também que rejeições aparentes médias elevadas para os sólidos totais e sólidos não gordos, indicando que cerca de 90 % destes foram recuperados. A proteína foi também recuperada em cerca de 80 %. A gordura apresenta sempre rejeições aparentes negativas, uma vez que se encontra em maior concentração nos permeados.

Relativamente aos minerais, a variação das concentrações dos iões cálcio, magnésio, potássio e sódio, ao longo dos processos de NF+DF é representada na figura 26.

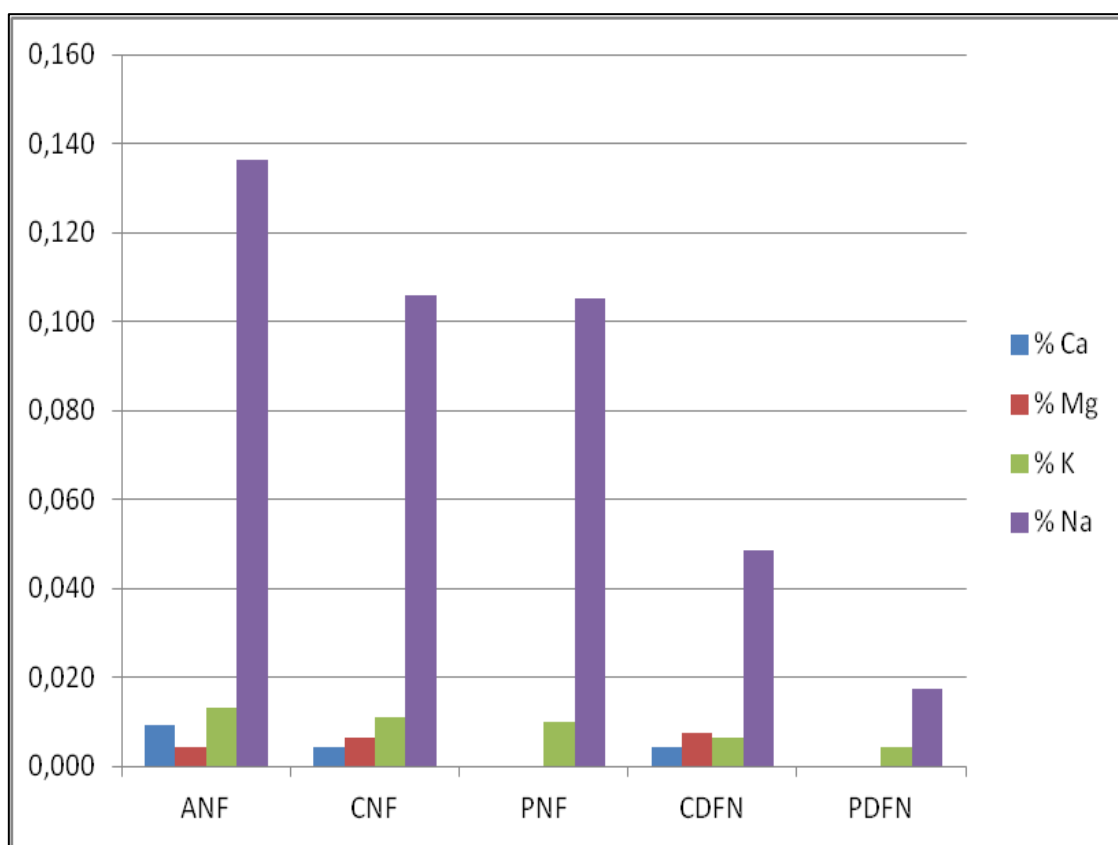


Figura 26 - Concentrações de Ca, Mg, K e Na nas correntes fraccionadas por NF

Diante da figura apresentada, destaca-se a alta concentração do ião monovalente sódio em todas as correntes fraccionadas estudadas, com o máximo de concentração na alimentação, que como vimos, se trata dos permeados obtidos por ultrafiltração. Este facto deve-se, como já referido anteriormente em 4.4.2.3., ao facto ser adicionado cloreto de sódio na produção de queijo e que, consequentemente, se dissolve no soro.

No processo de concentração, os permeados e os concentrados obtidos apresentam a mesma concentração de sódio, inferior face à alimentação, no entanto, após a diafiltração as concentrações diminuem e o concentrado final (CDFN), apresenta uma concentração superior ao permeado final (PDFN).

As membranas permitiram também a passagem de sódio para os permeados. Este ião monovalente encontra-se em concentrações ligeiramente mais altas nos concentrados do que nos permeados.

O facto da diafiltração ter permitido o arrastamento dos iões monovalentes para o permeado pode, segundo Macedo (2010), ter a ver possivelmente com o efeito de diluição, o qual fez com que a blindagem exercida pelos iões bivalentes sobre a carga da membrana se tornasse menor, aumentando a proporção relativa de cálcio e magnésio e arrastando para o permeado os iões monovalentes.

O cálcio e o magnésio são completamente retidos pela membrana, daí a concentração destes iões bivalentes ser nula nos permeados obtidos que foram estudados. Teixeira *et al.* (2005) referem que o facto das membranas rejeitarem preferencialmente estes catiões bivalentes, pode estar relacionado não só com o seu tamanho, mas também com alterações na carga da membrana, que se verificam na sua presença.

4.6. Caracterização microbiológica das correntes fracionadas por ultrafiltração e nanofiltração

Como referido anteriormente em 3.5.1., algumas amostras foram sujeitas a uma caracterização microbiológica. Os resultados obtidos (Anexo XI) nas análises referidas em 3.5.3. apresentam-se a seguir.

4.6.1. Contagem total de mesófilos

A contagem da flora mesófila total dá-nos indicação do número total de microrganismos, expresso em unidades formadoras de colónias, num grama ou mililitro de amostra. Esta contagem justifica-se pelo facto da maioria dos microrganismos patogénicos pertencer a este grupo. Valores elevados indicam que o alimento terá estado em condições favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos, entre os quais patogénicos. Os resultados na contagem total de mesófilos apresentam-se na tabela 22.

Tabela 22 - Resultados da contagem total de mesófilos

Amostra	Resultado
SB	$8,3 \times 10^7$ ufc / ml
CDFU	$1,2 \times 10^6$ ufc / ml
PDFU	$4,3 \times 10^0$ ufc / ml
ANF	$2,5 \times 10^0$ ufc / ml
CNF	$5,5 \times 10^0$ ufc / ml
PNF	< 1 ufc / ml

CDFN	1,3 x 10 ¹ ufc / ml
PDFN	< 1 ufc / ml

Verifica-se que a maior carga microbiana de mesófilos está presente no soro bruto (SB) e no concentrado proteico final (CDFU) obtido por ultrafiltração. O valor obtido no soro bruto, está em concordância com os valores apresentados para o leite de ovelha usado na produção de Queijo Serpa DOP, apresentados por Canada (2001) e Roseiro (2003). A elevada contagem presente em CDFU dever-se-á certamente ao facto de as membranas de UF reterem também microrganismos e a alguma contaminação ambiental, dado que a instalação de permeação é aberta.

As correntes fraccionadas por nanofiltração apresentam contagens bastantes inferiores, pois a maior parte dos microrganismos foram retidos no processo de ultrafiltração. O concentrado final obtido (CDFN) apresenta uma contagem superior, possivelmente devido a contaminações microbianas ambientais. Por sua vez, os permeados obtidos por nanofiltração (PNF e PDFN), apresentam contagens vestigiais muito baixas, pois, para além dos microrganismos já terem sido removidos nas etapas anteriores, ambas as frações apresentam concentrações nutrientes, nomeadamente lactose e proteína quase nulas.

4.6.2. Contagem de *Escherichia coli*

Esta enterobactéria faz parte da flora natural do intestino humano e animal. É muito sensível ao calor, bastando um processo de pasteurização para ser destruída, porém cresce rapidamente em meios pouco ácidos quando expostos a temperaturas entre os 10 e os 40 °C. A contagem de *E. coli* é utilizada como indicador de contaminação fecal. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 23.

Tabela 23 - Resultados da contagem de *E. coli*

Amostra	Resultado
SB	< 1 ufc / ml
CDFU	< 1 ufc / ml
PDFU	< 1 ufc / ml
ANF	< 1 ufc / ml
CNF	< 1 ufc / ml
PNF	< 1 ufc / ml
CDFN	< 1 ufc / ml
PDFN	< 1 ufc / ml

Verifica-se que em todas as amostras estudadas, a contagem desta bactéria apresentou valores residuais abaixo de 1 ufc / ml, como era esperado.

4.6.3. Pesquisa de *Salmonella* spp.

Esta bactéria patogénica não fermentativa da lactose, também ela presente no intestino animal ou humano quando infectado, cresce activamente em alimentos pouco ácidos, exposto a temperaturas entre os 5 e os 45 °C e é muito resistente em alimentos desidratados, no entanto é sensível à radiação e a tratamentos térmicos simples como a pasteurização. A pesquisa de *Salmonella* spp. é utilizada como indicador de contaminação fecal. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 - Resultados da pesquisa de *Salmonella spp.*

Amostra	Resultado
SB	Ausente em 25 ml
CDFU	Ausente em 25 ml
PDFU	Ausente em 25 ml

Esta pesquisa mostrou que nenhuma das amostras estudadas apresentou esta bactéria, tal como era esperado, e como é encontrado em vários estudos sobre queijos tradicionais, em concordância com a legislação vigente.

4.6.4. Pesquisa de *Listeria monocytogenes*

Esta bactéria cresce em ambientes com pH entre 4,3 e 9,4 e com temperaturas entre -0,4 e 45°C. Tem uma temperatura ótima de crescimento entre os 30 e os 37°C e sobrevive por longos períodos em alimentos congelados, porém uma simples pasteurização pode ser suficiente para eliminar níveis normais de *L. monocytogenes* no leite. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 25.

Tabela 25 - Resultados da pesquisa de *Listeria monocytogenes*

Amostra	Resultado
SB	Ausente em 25 ml
CDFU	Ausente em 25 ml
PDFU	Ausente em 25 ml

Esta pesquisa mostrou que nenhuma das amostras estudadas apresentou esta bactéria, tal como era esperado.

5. Conclusões

O soro é o principal subproduto da produção de queijo, sendo produzido em grandes quantidades mundialmente. Outrora visto como um resíduo alimentar, é hoje encarado pela comunidade científica como um produto rico em nutrientes, que pode e deve ser valorizado e que necessita de ser estudado. Este trabalho, que teve como principal objetivo otimizar os processos de ultrafiltração e nanofiltração, para aproveitamento integral do soro de cabra, enquadra-se no aproveitamento e valorização dos nutrientes do soro para a indústria alimentar.

Este estudo iniciou-se com a determinação do volume morto da instalação de permeação e com a determinação da permeabilidade hidráulica à água pura das membranas a serem usadas: RC70PP e NF. Verificou-se que a capacidade interna da instalação, em termos de volume de líquido que pode acumular é de $1,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Em termos de permeabilidade hidráulica à água pura, verificou-se que os fluxos permeados aumentaram linearmente com a pressão transmembranar, em ambas as membranas e para a gama de pressões usadas. As membranas RC70P apresentaram um fluxo permeado de água pura superior em todas as pressões analisadas, e conseqüentemente, uma maior permeabilidade hidráulica à água pura. Este facto pode ser explicado pelo maior limite de exclusão molecular indicado pelo fabricante (MWCO = 10 kDa) e pela maior dimensão dos poros das membranas, comparativamente ao outro tipo de membranas em estudo.

A matéria-prima deste estudo foi soro bruto inteiro, proveniente do fabrico de queijo fresco de cabra. Após a recolha, realizou-se um conjunto de pré-tratamentos que se mostraram eficazes na redução do teor de gordura e, em menor escala, na redução do teor de sólidos totais.

Procedeu-se à caracterização das membranas, tendo-se avaliado de que modo a pressão transmembranar aplicada influenciava a eficiência de permeação do soro pré-tratado, realizando-se ensaios em modo de recirculação total, que

permitiram escolher as condições operatórias que permitem maximizar os fluxos de permeado de forma eficiente e uma boa separação dos solutos. Verificou-se que a uma pressão de $2,02 \times 10^5$ Pa, a rejeição aparente à proteína, bem como a diferença entre as rejeições aparentes à proteína e à lactose, são mais elevadas.

A lavagem e desinfecção das membranas foram eficientes, não tendo ocorrido colmatações, nem sendo necessário substituir as membranas. Verificou-se que as membranas RC70PP apresentam uma permeabilidade hidráulica ligeiramente superior após as lavagens, que poderá dever-se ao efeito elástico das membranas, que à passagem do soro, sofrem um processo de relaxamento, aumentando o diâmetro dos poros. As membranas NF mostraram-se bastante estáveis à separação.

Os ensaios de ultrafiltração em modo de concentração, realizados com as membranas RC70PP, permitiram obter concentrados ricos em proteína, indicando que a membrana apresenta uma elevada capacidade selectiva a este soluto. Verificou-se que o fluxo permeado sofreu, em função do FCV, um decréscimo inicial, devido à provável polarização de concentração, tomando de seguida valores constantes. A adição sucessiva de diavolumes, em curtos espaços temporais, permitiu aumentar o fluxo permeado, restringir o efeito de possíveis colmatações, aumentar a permeação de lactose, sólidos totais e sólidos não gordos, e obter rejeições aparentes elevadas e crescentes à proteína.

A nanofiltração dos permeados do soro obtidos por ultrafiltração, realizada com as membranas NF, mostrou que o fluxo de permeado diminui à medida que o FCV aumenta, tendo sofrido inicialmente um decréscimo mais acentuado, confirmando o que já tinha sido observado por Baldasso (2008) e Macedo (2010). A nanofiltração possibilitou a recuperação total da lactose, cerca de 90 % dos sólidos (totais e não gordos) e de cerca de 80 % da proteína. Neste caso, a diafiltração permitiu diminuir a concentração da maioria dos componentes minerais presentes no soro, no entanto, nas condições experimentais usadas, não permite a remoção de cálcio nem de magnésio. As

conclusões destes resultados estão de acordo com Sluková *et al.*, (2016): com a diafiltração, o teor de sólidos totais tende a diminuir no permeado e a aumentar no concentrado, assim como a lactose. Já a proteína apresenta uma diminuição quer no concentrado quer no permeado.

Ao longo deste estudo verificou-se que, os fluxos de permeado decrescem pela ordem: Ultrafiltração em modo de diafiltração > Ultrafiltração em modo de concentração > Nanofiltração em modo de concentração > Nanofiltração em modo de diafiltração. Uma possível explicação para este facto é referida por Baldasso (2008), ao referir que quando maior a concentração de solutos de baixo peso molar junto à membrana, como é o caso da lactose e dos minerais, mais elevados são os efeitos da pressão osmótica, maior a resistência à permeação e portanto, menor será o fluxo permeado.

A caracterização microbiológica das amostras estudadas foi ao encontro do que é apresentado na bibliografia consultada, e daquilo que era esperado, tendo em conta quatro factores: o soro bruto é obtido após um tratamento térmico simples, eliminando possíveis bactérias patogénicas presentes no leite; o soro pré-tratado usado nos ensaios é sujeito a um novo tratamento térmico simples, eliminando possíveis bactérias patogénicas presentes no soro bruto; a instalação de permeação é aberta dando origem a possíveis contaminações; os ensaios e as análises microbiológicas realizaram-se em boas condições de higiene minimizando a ocorrência de contaminações.

Considerando a grande preocupação ambiental dos dias de hoje, aliada ao conceito de Economia Circular que assenta na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia, conclui-se portanto que a recuperação, estudo e valorização do soro de cabra é sem dúvida um desafio a seguir, não só por investigadores mas também por profissionais da indústria dos queijos, no sentido de contribuir para o desenvolvimento de novos produtos alimentares e para reduzir a poluição ambiental.

6. Propostas de investigação futuras

Os resultados obtidos neste estudo, realçam o interesse da valorização do soro de cabra e da produção de concentrados proteicos, uma vez que estas apresentam propriedades nutricionais, funcionais e biológicas únicas. Existem várias investigações realizadas por Henriques *et al.*, (2011), Madureira *et al.* (2008) ou Pereira *et al.* (2015), que estudam a utilização dos concentrados proteicos obtidos a partir do soro, na indústria alimentar e na saúde humana.

Uma vez que neste estudo foi verificado que, durante o pré-tratamento do soro inteiro bruto, era extraída um grande quantidade de gordura durante o desnate, penso que seria interessante estudar possíveis formas de incorporar essa gordura extraída, no desenvolvimento de produtos alimentares ricos em gordura, como por exemplo o chocolate.

7. Bibliografia

- Aguilera, J. M., & Stanley, D. W. (1999). *Microstructural principles of food processing and engineering* (2ª ed.). Maryland: Aspen Publishers Inc..
- Antunes, A. (2003). *Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino*. Barueri - Brasil.
- Antunes, L., & Gomes, R. (1990). Soro: Perspectiva de uso industrial. *Apostila mimeografada da disciplina de Ciência e tecnologia do leite e derivados*, 54. Londrina: Universidade Estadual de Londrina.
- AOAC. (1990). *Official Methods of Analysis*. Washington, D. C.: Association of Official Analytical Chemists.
- Assenat, L. (1985). Le lait de brebis: composition et propriétés. In F. Luquet, *Laits et produits laitiers: vache, brebis, chèvre*. Paris: Technique et Documentation Lavoisier.
- Azedo, D. (2015). *Caracterização físico-química e microbiológica do Queijo Serpa: Comparação entre queijos certificados produzidos na primavera e no inverno*. Beja: Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja.
- Azevedo, B. M. (2015). *Ultrafiltração de concentrados de soros de leite de mistura para fabrico de requeijão*. Lisboa: Instituto Superior Técnico.
- Baldasso, C. (2008). *Concentração, purificação e fraccionamento das proteínas do soro lácteo através da tecnologia de separação por membranas*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bandeira, P. (2010). *Desenvolvimento de um queijo fresco de cabra com contribuição da fermentação láctica*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.
- Belanger, J. (1990). *Criação de cabras* (4ª ed.). Mem-Martins: Publicações Europa-América.

- Bettencourt, C., & Pinheiro, C. (2008). *Queijo Serpa - Um Património a Preservar*. Loulé: Rota do Guadiana - Associação de Desenvolvimento Integrado; Confraria do Queijo Serpa.
- Boschi, J. (2006). *Concentração e purificação das proteínas do soro de queijo por ultrafiltração*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Cabral, S. (2015). *Otimização da ultrafiltração em modo de diafiltração para redução do teor de lactose em concentrados proteicos*. Lisboa: Instituto Superior Técnico.
- Canada, J. (2001). *Caracterización sensorial y físico-química del Queijo Serpa*. Cáceres: Memória apresentada para obtenção do grau de Doutor em Tecnologia dos Alimentos.
- Carvalho, J. (2008). *Recuperação de ácido láctico por filtração tangencial*. Lisboa: Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa.
- Casper, J., Wendorff, W., & Thomas, D. (1998). Seasonal changes in protein composition of whey from commercial manufacture of caprine and ovine specialty cheeses. *Journal Dairy Science* , 3117 - 3122.
- Cayot, P., & Lorient, D. (1998). *Structures et techonofonctions des proteines du lait*. Paris: Arilait Recherches - Technique & Documentation.
- Coelho, I. S. (2003). *Queijos portugueses com tradição* (Vols. Coleção rústica, nº1, edição única). Lisboa: Estação Agronómica Nacional.
- Coelho, M. (2012). *Viriabilidade das caracsterisíticas do leite de cabra e sua influencia no fabrico de queijo*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.
- Curi, R. (2002). *Leite de cabra e coalhada congelados para fabricação de produto similar ao queijo pecoriano romano - Avaliação do custo energético da produção*. Botucatu - São Paulo: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

- De Wit, J. (2001). Lecturer's handbook of whey and whey products. *European Whey Products Association* , 91.
- FAO. (s.d.). Obtido em 07 de 11 de 2017, de Food and Agriculture Organization of the United Nations: <http://www.fao.org/faostat>
- Fernandes, D. (2013). *Composição química e propriedades organolépticas do leite de cabra de raça Charnequeira*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.
- Fox, P., & McSweeney, P. (1998). *Diry Chemistry and Biochemistry* - First Edition, London. *Thomson Science* , 378.
- GEA Group. (2013). *GEA Filtration*. Obtido em 26 de 12 de 2017, de http://www.geofiltration.com/Portuguese/Tecnologia/Processos_Membranas_Filtração.htm
- Ghiggi, F. (2008). *Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloilquitosana com Propriedade Antifouling*. Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Gonçalves, M. (1983). *Análise de soluções*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Goosen, M., Sablani, S., & Jackson, D. (2005). ouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review. *Separation Science and Technology* , 2261 - 2297.
- Guiné, R. (2013). Implementação de uma unidade industrial para produção de requeijão com doce de abóbora. *Millenium* , 183 - 196.
- Lambert, A., Borges, C., & Nobrega, R. (2006). *Processos de separação por membranas*. E-papers, Ed.

- Henriques, M., Gomes, D., Rodrigues, D., Pereira, C., & Gil, M. (2011). Performance of bovine and ovine liquid whey protein. *11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11)* (pp. 2007 - 2014). Athens, Greece: Procedia – Food Science.
- Hernández-Ledesma, B., Ramos, M., & Gómez-Ruiz, J. (2011). Bioactive components of ovine and caprine cheese whey. *Small Ruminant Research* , 196 - 204.
- Hoffmann, C. (2003). *Estudo da utilização de concentrado protéico de soro de queijo obtido por ultrafiltração (CPSU) em requeijão cremoso*. Florianópolis: Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina.
- Inovenergy, P. (2014). Newsletter#3 - Atlas dos laticíneos. *Eficiência energética no sector agro-alimentar* .
- ISO 15214:1998 – Regras gerais para a contagem de bactérias lácticas.
- ISO 6579:2002 – Regras gerais para a pesquisa de *Salmonella spp.*
- Jeantet, R., Rodríguez, J., & Garem, A. (2000). Nanofiltration of sweet whey by spiral wound organic membranes: Impact of hydrodynamics. In *New applications of membrane technology in the dairy industry* (pp. 155 - 163). Lait Dairy Journal Ed.
- Khoshgozaran, S., Azizi, M., & Bagheripoor- Fallah, N. (1982). Evaluating the effect of modified atmosphere packaging on cheese characteristics: a review. *Dairy Science & Technology Journal* , 155 - 160.
- Laval, A. . (s.d.). *Alfa - Laval Flat sheet membranes*. Obtido em 01 de 08 de 2018, de Alfa - Laval Corporate: <https://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/flat-sheet-membranes>.
- Leidens, N. (2013). *Concentração das proteínas do soro de leite de ovelha por ultrafiltração e determinação das propriedades funcionais dos*

concentrados proteicos. Porto Alegre: Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Macedo, A. (2010). *Fracionamento de lactossoro de ovelha por tecnologias de membranas e estudo das possíveis utilizações dos concentrados obtidos*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.
- Macedo, A., Duarte, E., & Fragoso, R. (2014). Assessment of the performance of three ultrafiltration membranes for fractionation of ovine second cheese whey. *International Dairy Journal* , 31 - 37.
- Macedo, A., Martins, A., Ferro, S., Santos, T., Pinho, M., Geraldês, M., et al. (2005). *Aplicação de tecnologias de membranas na valorização de subprodutos resultantes do fabrico do Queijo Serpa*. Beja: Escola Superior Agrária.
- Madureira, A. R., Soares, J. C., Pintado, M. E., Gomes, A. P., Freitas, A. C., & Malcata, F. (2008). Sweet whey cheese matrices inoculated with the probiotic strain *Lactobacillus paracasei* LAFTI (R). *Dairy Science & Technology* , 649 - 665.
- Miller, G., Mcbean, L., & Jarvis, J. (2000). *Handbook of dairy foods and nutrition*. CRC Press LLC.
- Mizubuti, I. (1994). *Soro de leite: composição, processamento e utilização na alimentação*.
- Molle, C., Marmo, L., & Bosco, F. (2013). Valorisation of Cheese Whey , a By-Product from the Dairy Industry. *Food Industry* , pp. 549–588.
- Monteiro, J. (2016). *Valorização do soro de cabra para melhoria da sustentabilidade da produção artesanal de queijo*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.
- Mulder, M. (1996). *Basic principles of membrane technology* (2^a ed.). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

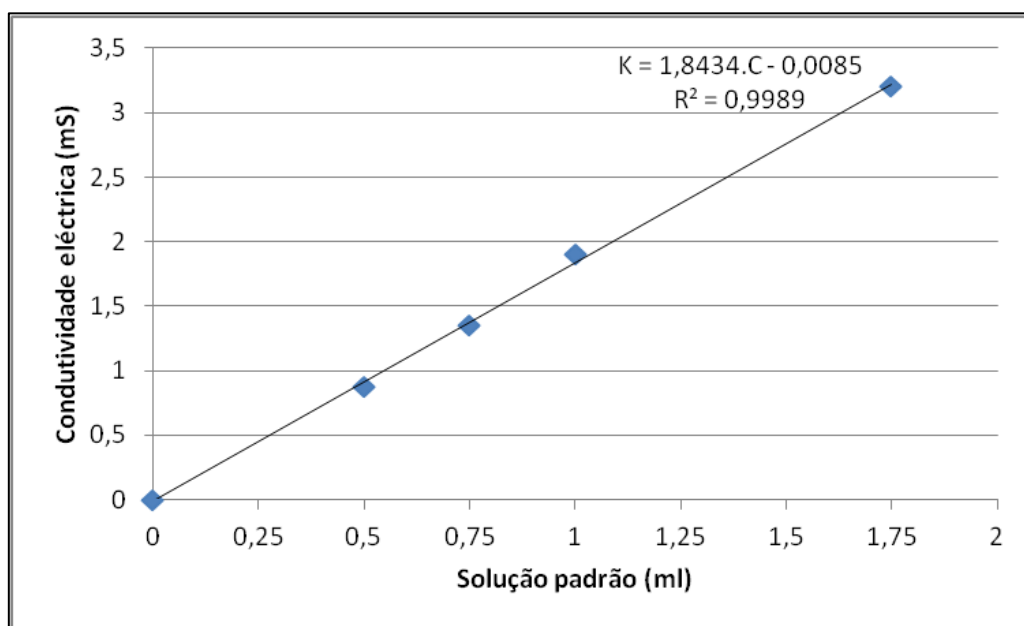
- Nóbrega, R. (2016). *Eficiência de membranas filtrantes na nanofiltração e osmose inversa no pós-tratamento de esgoto doméstico*. Brasil: Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- NP - 1986 : 1991 - Regras gerais para a determinação da proteína bruta pelo método de Kjeldahl.
- NP - 4396 : 2002 - Regras gerais para a contagem de *Escherichia coli*.
- NP - 4405 : 2002 - Regras gerais para a contagem de microrganismos. Contagem de colônias a 30 °C.
- Pak, T. (s.d.). *Processos de filtração para produtos lácteos*. Obtido em 2018 de 07 de 05, de Soluções de processamento e envase de alimentos e bebidas da Tetra Pak: <https://www.tetrapak.com/pt/processing/membrane-filtration/filtration-processes>.
- Pereira, C., Diaz, O., & Cobos, A. (2002). Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. *International Dairy Journal* , 773 - 783.
- Pereira, C., Henriques, M., Gomes, D., Gomez-Zavaglia, A., & Antoni, G. (2015). New Functional Whey-Based Drinks with Great Potential in. *Food Technolgy Biotechnol* , 307 - 314.
- Perry, K. S. (2004). Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. *Química Nova* , 27, 293-300.
- Pintado, M. E., & Malcata, F. X. (1999). Estudos descritivos e tecnológicos sobre Requeijão: caracterização e conservação. *Boletim de Biotecnologia* , 363 - 376.
- Pouliot, Y., & Jelen, P. (1995). Pretreatments of dairy fluids to minimize long-term membrane fouling. In F. I. Lechería, *Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes* (pp. 80 - 92). International Dairy Federation Ed.

- Rebelo, A. (1994). *Queijaria Racional*. Lisboa: Instituto de Estruturas Agrárias e Desenvolvimento Rural.
- Reigoto, A. (2009). *Efeito da refrigeração na aptidão tecnológica para fabrico de queijo do leite de cabra*. Lisboa: Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.
- Roseiro, L. (2003). *Characterisation and authentication of Serpa cheese*. U.K.: Universidade de Reading - Tese de Doutoramento.
- Sgarbieri, V. (2005). Propriedades estruturais e físico-químicas das proteínas do leite. *Brazilian Journal of Food Technology* , 8, 43-56.
- Silva, L., Giugliani, E., & Aerts, D. (2001). Prevalence and risk factors for anemia among children in Brazil. *Revista de Saúde Pública* n.º 35 , 66-73.
- Sluková, M. H. (2016). Cheese whey treated by membrane separation as a valuable ingredient for barley sourdough preparation. *Journal of Food Engineering* , 38 - 47.
- Smithers, G. (2008). Whey and whey proteins - From “gutter-to-gold”. *International Dairy* , 695.
- Storry, J., Grandison, A., Millard, D., Owen, A., & Ford, G. (1983). Chemical composition and coagulating properties of renneted milks from different breeds and species of ruminant. *Journal of Dairy Research* , 50, 215 - 219.
- Tavares, T. G., & Malcata, F. X. (2011). The Portuguese Paradox: Why do some inhabitants of Portugal appear to live so long when their diet is based on whey cheese? *Food Chemistry* , 727-729.
- Teixeira, M., Rosa, M., & Nystrom, M. (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* , 265 (1-2); 160 - 166.

- Valsechi, O. (2001). O leite e seus derivados. In *Tecnologia de produtos agrícolas de origem animal*. Araras, São Paulo: Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos.
- Varejão, M. M. (2012). *Optimização dos parâmetros físico-químicos e controlo microbiológico do Requeijão da Beira Baixa DOP*. Covilhã: Universidade da Beira Interior.
- Yorgun, M. S., Balcioglu, A., & Saygin, O. (2008). Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. In *Desalination* (pp. 204-216).
- Zavarese, E., Moraes, K., & Salas-Mellado, M. (2010). Qualidade tecnológica e sensorial de bolos elaborados com soro de leite. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30, 100-105.
- Zuñiga, A., Ferreira, R., Coimbra, J., & Minim, L. (2000). Quantificação de proteínas no soro de queijo através de cromatografia líquida de fase inversa. *Revista Instituto Cândido Tostes*, 54, 17-21.

8. Anexos

Anexo I – Determinação do volume morto da instalação de permeação



Anexo II – Caracterização física e química do lactossoro bruto inteiro

Estatísticas																
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	18	20	18	19	18	6	6	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	2	0	2	1	2	14	14	17	17	17	17	19	19	19	19
Média		1,0583	,4469	5,1094	7,4468	6,2339	5,6800	20,6667	2,1267	,9533	1,5767	8,0900	,0090	,0050	,0200	,1600
Mediana		1,0000	,4200	5,2100	7,3700	6,3050	6,0400	21,0000	2,1300	,9600	1,5800	8,2800	,0090	,0050	,0200	,1600
Moda		,87 ^a	,42	4,71 ^a	7,38	6,17	4,62 ^a	18,00 ^a	2,10 ^a	,93 ^a	1,54 ^a	7,47 ^a	,01	,01	,02	,16
Desvio Padrão		,18953	,08967	,33346	,69924	,28796	,72490	2,33809	,02517	,02082	,03512	,55018				
Variância		,036	,008	,111	,489	,083	,525	5,467	,001	,000	,001	,303				
Mínimo		,86	,36	4,63	6,86	5,78	4,62	18,00	2,10	,93	1,54	7,47	,01	,01	,02	,16
Máximo		1,41	,63	5,53	10,24	6,53	6,27	24,00	2,15	,97	1,61	8,52	,01	,01	,02	,16
Percentis 95			,6295										,0090	,0050	,0200	,1600

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T

Estatísticas de uma amostra

	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão da Média
Gordura	18	1,0583	,18953	,04467
Proteína	20	,4469	,08967	,02005
Lactose	18	5,1094	,33346	,07860
ST	19	7,4468	,69924	,16042
SNG	18	6,2339	,28796	,06787
pH	6	5,6800	,72490	,29594
Condutividade	6	20,6667	2,33809	,95452
SNV	3	2,1267	,02517	,01453
Cloretos	3	,9533	,02082	,01202
NaCl	3	1,5767	,03512	,02028
Fosfatos	3	8,0900	,55018	,31765
Cálcio	1 ^a	,0090	.	.
Magnésio	1 ^a	,0050	.	.
Potássio	1 ^a	,0200	.	.
Sódio	1 ^a	,1600	.	.

a. t não pode ser calculado porque a soma de ponderações de caso é menor ou igual a 1.

Teste de uma amostra

Valor de Teste = 0

	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	23,691	17	,000	1,05833	,9641	1,1526
Proteína	22,287	19	,000	,44690	,4049	,4889
Lactose	65,008	17	,000	5,10944	4,9436	5,2753
ST	46,422	18	,000	7,44684	7,1098	7,7839
SNG	91,848	17	,000	6,23389	6,0907	6,3771
pH	19,193	5	,000	5,68000	4,9193	6,4407
Condutividade	21,651	5	,000	20,66667	18,2130	23,1203
SNV	146,367	2	,000	2,12667	2,0642	2,1892
Cloretos	79,322	2	,000	,95333	,9016	1,0050
NaCl	77,761	2	,000	1,57667	1,4894	1,6639
Fosfatos	25,468	2	,002	8,09000	6,7233	9,4567

Anexo III – Caracterização física e química do lactossoro pré-tratado

Estatísticas																
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	18	21	18	21	18	6	6	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	15	15	18	18	18	18	20	20	20	20
Média		,4411	,4424	5,1161	6,9781	6,2528	5,9000	21,0000	1,8133	,8967	1,4833	1,0900	,0080	,0040	,0100	,1400
Erro Padrão da Média		,02211	,01409	,05064	,16017	,04629	,32101	1,15470	,06360	,01856	,03283	,21127				
Mediana		,4700	,4300	5,0450	6,7300	6,1850	6,1250	20,5000	1,7600	,9100	1,5000	1,0600	,0080	,0040	,0100	,1400
Moda		,32 ^a	,39 ^a	4,96 ^a	6,67 ^a	6,50	4,35 ^a	18,00 ^a	1,74 ^a	,86 ^a	1,42 ^a	,74 ^a	,01	,00	,01	,14
Desvio Padrão		,09380	,06457	,21484	,73397	,19637	,78631	2,82843	,11015	,03215	,05686	,36592				
Variância		,009	,004	,046	,539	,039	,618	8,000	,012	,001	,003	,134				
Assimetria		-,281	,564	,303	2,273	,351	-2,076	1,193	1,668	-1,545	-1,206	,366				
Erro padrão da assimetria		,536	,501	,536	,501	,536	,845	,845	1,225	1,225	1,225	1,225				
Curtose		-1,399	-,609	-1,641	4,038	-1,623	4,691	1,669								
Erro Padrão da Curtose		1,038	,972	1,038	,972	1,038	1,741	1,741								
Amplitude		,26	,21	,56	2,57	,51	2,19	8,00	,20	,06	,11	,73	,00	,00	,00	,00
Mínimo		,31	,35	4,85	6,49	6,01	4,35	18,00	1,74	,86	1,42	,74	,01	,00	,01	,14
Máximo		,57	,56	5,41	9,06	6,52	6,54	26,00	1,94	,92	1,53	1,47	,01	,00	,01	,14
Percentis	95	.	,5590	.	9,0360	,0080	,0040	,0100	,1400
	99	,0080	,0040	,0100	,1400

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T

Estatísticas de uma amostra

	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão da Média
Gordura	18	,4411	,09380	,02211
Proteína	21	,4424	,06457	,01409
Lactose	18	5,1161	,21484	,05064
ST	21	6,9781	,73397	,16017
SNG	18	6,2528	,19637	,04629
pH	6	5,9000	,78631	,32101
Condutividade	6	21,0000	2,82843	1,15470
SNV	3	1,8133	,11015	,06360
Cloretos	3	,8967	,03215	,01856
NaCl	3	1,4833	,05686	,03283
Fosfatos	3	1,0900	,36592	,21127
Cálcio	1 ^a	,0080	.	.
Magnésio	1 ^a	,0040	.	.
Potássio	1 ^a	,0100	.	.
Sódio	1 ^a	,1400	.	.

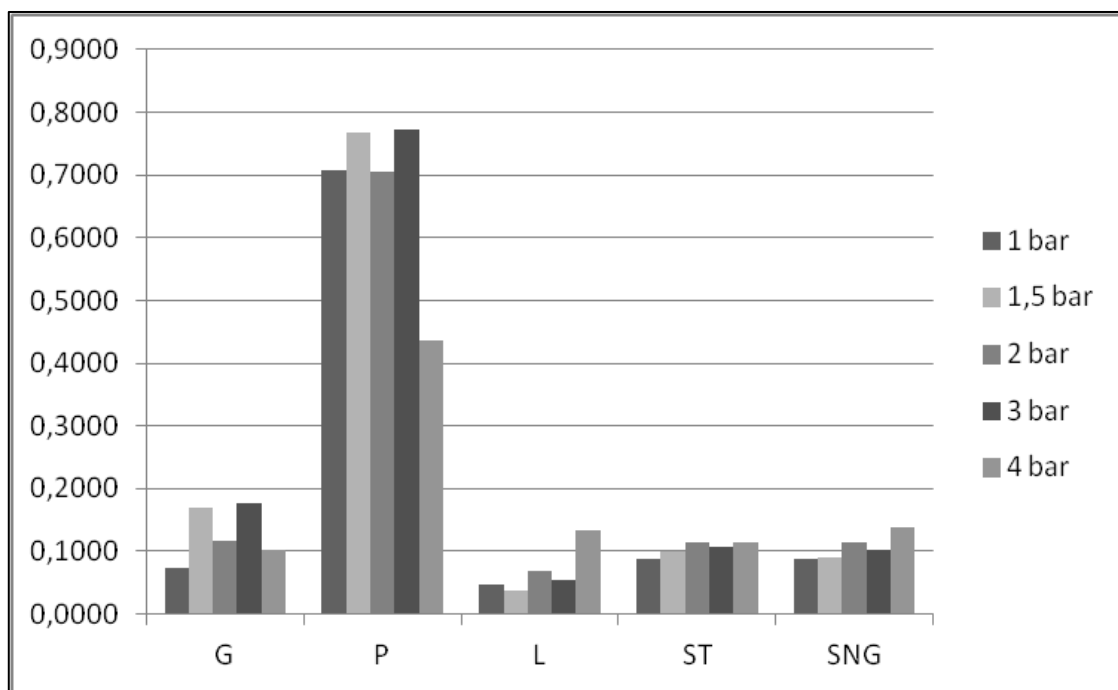
a. t não pode ser calculado porque a soma de ponderações de caso é menor ou igual a 1.

Teste de uma amostra

Valor de Teste = 0

	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	19,951	17	,000	,44111	,3945	,4878
Proteína	31,397	20	,000	,44238	,4130	,4718
Lactose	101,034	17	,000	5,11611	5,0093	5,2229
ST	43,568	20	,000	6,97810	6,6440	7,3122
SNG	135,091	17	,000	6,25278	6,1551	6,3504
pH	18,380	5	,000	5,90000	5,0748	6,7252
Condutividade	18,187	5	,000	21,00000	18,0317	23,9683
SNV	28,513	2	,001	1,81333	1,5397	2,0870
Cloretos	48,314	2	,000	,89667	,8168	,9765
NaCl	45,183	2	,000	1,48333	1,3421	1,6246
Fosfatos	5,159	2	,036	1,09000	,1810	1,9990

**Anexo IV – Ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total:
determinação dos coeficientes de rejeição aparente médios**



Anexo V – Influência de FCV nos fluxos permeados por ultrafiltração

FCV 1	FCV 2	FCV 3	Média	Jp 1 (L/ h m2), 25°C	Jp 2 25 °C (L h m2)	Jp 3 25 °C (L h m2)	Média	Jp 25 °C (m/s)
1,00	1,00	1,00	1,00	81,548	77,973	92,622	84,047	2,33E-05
1,01	1,01	1,01	1,01	81,949	76,685	74,928	77,854	2,16E-05
1,01	1,01	1,01	1,01	57,597	70,572	70,821	66,330	1,84E-05
1,02	1,02	1,02	1,02	65,977	67,871	70,455	68,101	1,89E-05
1,02	1,02	1,02	1,02	60,589	65,510	69,371	65,157	1,81E-05
1,03	1,03	1,03	1,03	62,356	65,675	68,413	65,481	1,82E-05
1,04	1,04	1,04	1,04	59,250	65,114	68,249	64,204	1,78E-05
1,04	1,04	1,04	1,04	65,022	65,005	68,217	66,081	1,84E-05
1,05	1,05	1,05	1,05	59,388	64,628	67,645	63,887	1,77E-05
1,05	1,05	1,05	1,05	63,207	64,607	67,745	65,186	1,81E-05
1,06	1,06	1,06	1,06	63,974	64,460	67,598	65,344	1,82E-05
1,07	1,07	1,07	1,07	59,894	64,069	67,168	63,710	1,77E-05
1,09	1,09	1,09	1,09	61,048	63,755	67,031	63,945	1,78E-05
1,10	1,10	1,10	1,10	60,680	63,634	66,805	63,706	1,77E-05
1,11	1,11	1,11	1,11	60,656	63,363	66,603	63,541	1,77E-05
1,13	1,13	1,13	1,13	59,587	63,312	66,460	63,120	1,75E-05
1,16	1,16	1,16	1,16	64,333	64,137	66,954	65,141	1,81E-05
1,19	1,19	1,19	1,19	61,118	63,696	66,724	63,846	1,77E-05
1,22	1,22	1,22	1,22	60,414	63,307	66,342	63,354	1,76E-05
1,26	1,26	1,26	1,26	59,601	62,927	66,084	62,871	1,75E-05
1,30	1,30	1,30	1,30	57,114	62,624	65,745	61,827	1,72E-05
1,34	1,34	1,34	1,34	58,620	62,377	65,330	62,109	1,73E-05
1,38	1,38	1,38	1,38	57,066	62,231	65,255	61,517	1,71E-05
1,42	1,42	1,42	1,42	59,824	62,147	65,072	62,348	1,73E-05
1,47	1,47	1,47	1,47	58,367	61,958	65,052	61,792	1,72E-05
1,52	1,52	1,52	1,52	58,199	61,571	64,782	61,517	1,71E-05
1,58	1,58	1,58	1,58	61,620	61,707	64,935	62,754	1,74E-05
1,64	1,64	1,64	1,64	58,059	61,757	64,709	61,508	1,71E-05
1,70	1,70	1,70	1,70	58,053	61,318	64,521	61,297	1,70E-05
1,77	1,77	1,77	1,77	56,355	61,052	64,106	60,505	1,68E-05
1,84	1,84	1,84	1,84	59,327	61,105	64,113	61,515	1,71E-05
2,01	2,01	2,01	2,01	56,145	60,916	63,791	60,284	1,67E-05
2,22	2,22	2,22	2,22	55,851	60,414	63,619	59,961	1,67E-05
2,46	2,46	2,46	2,46	56,733	60,416	63,400	60,183	1,67E-05

Estatísticas		
Jp 25 °C (m/s)		
N	Válido	34
	Omisso	0
→ Média		1,78E-5
Mediana		1,77E-5
Moda		1,77E-5
Desvio Padrão		1,30E-6
Variância		1,70E-12
Percentis	95	2,20E-5

Anexo VI – Ensaios de ultrafiltração em modo de diafiltração

DF 1		DF 2		DF 3		Média t (H)
t (H)	Jp	t (H)	Jp	t (H)	Jp	
0,0066	2,44E-05	0,00641	3,67E-05	0,00688	3,44E-05	0,0066
0,0159	2,06E-05	0,01901	2,46E-05	0,01902	2,46E-05	0,0180
0,0245	1,98E-05	0,03146	2,23E-05	0,03130	2,25E-05	0,0291
0,0344	1,89E-05	0,04391	2,14E-05	0,04388	2,14E-05	0,0407
0,0437	1,85E-05	0,05676	2,07E-05	0,05762	2,03E-05	0,0527
0,0527	1,84E-05	0,06929	2,03E-05	0,06804	2,07E-05	0,0634
0,0702	1,84E-05	0,09383	2,00E-05	0,09156	2,05E-05	0,0852
0,0893	1,82E-05	0,11955	1,96E-05	0,11599	2,02E-05	0,1083
0,1065	1,82E-05	0,14490	1,94E-05	0,14052	2,00E-05	0,1306
0,1259	1,80E-05	0,17070	1,92E-05	0,16465	1,99E-05	0,1538
0,1443	1,80E-05	0,19500	1,92E-05	0,18904	1,98E-05	0,1761
0,1818	1,78E-05	0,24890	1,88E-05	0,23851	1,96E-05	0,2231
0,2193	1,78E-05	0,30695	1,83E-05	0,28859	1,95E-05	0,2716
0,2576	1,77E-05	0,30227	1,81E-05	0,33902	1,93E-05	0,2996
0,3002	1,74E-05	0,41190	1,82E-05	0,39258	1,91E-05	0,3682
0,2443	1,80E-05	0,44450	1,88E-05	0,43370	1,93E-05	0,3742
0,2728	1,79E-05	0,49966	1,86E-05	0,48491	1,92E-05	0,4191

Estatísticas		
Jp 25 °C (m/s)		
N	Válido	51
	Omisso	0
Média		2,04E-5
Mediana		1,94E-5
Moda		1,80E-5 ^a
Desvio Padrão		3,58E-6
Variância		1,28E-11
Percentis	95	2,85E-5
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado		

Anexo VII – Caracterização física e química das correntes fraccionadas por ultrafiltração

CUF																
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	11
Média		,38	,93	5,27	7,63	6,86	6,22	20,00	1,64	,93	1,53	2,49	,01	,01	,01	,15
Mediana		,36	,90	5,37	7,37	6,89	6,21	20,00	1,62	,90	1,49	2,44	,01	,01	,01	,15
Moda		,36	,74 ^a	5,37	7,57	6,47 ^a	6,10 ^a	19,00 ^a	1,60 ^a	,87 ^a	1,43 ^a	1,79 ^a	,01	,01	,01	,15
Desvio Padrão		,10	,18	,21	,86	,32	,08	,87	,05	,07	,13	,73				
Variância		,01	,03	,05	,74	,10	,01	,75	,00	,01	,02	,54				
Mínimo		,27	,73	4,98	6,97	6,47	6,10	19,00	1,60	,87	1,43	1,79	,01	,01	,01	,15
Máximo		,51	1,15	5,45	9,96	7,22	6,33	21,00	1,70	1,01	1,68	3,25	,01	,01	,01	,15
Percentis	95												,01	,01	,01	,15

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T						
Teste de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	11,472	8	,000	,38000	,3036	,4564
Proteína	18,110	11	,000	,92917	,8162	1,0421
Lactose	73,770	8	,000	5,26556	5,1010	5,4302
ST	30,735	11	,000	7,62500	7,0790	8,1710
SNG	64,356	8	,000	6,85778	6,6121	7,1035
pH	222,118	8	,000	6,21667	6,1521	6,2812
Condutividade	69,282	8	,000	20,00000	19,3343	20,6657
SNV	53,682	2	,000	1,64000	1,5086	1,7714
Cloretos	21,775	2	,002	,92667	,7436	1,1098
NaCl	20,349	2	,002	1,53333	1,2091	1,8575
Fosfatos	5,904	2	,028	2,49333	,6763	4,3104

PUF																
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	11
Média		,3467	,1383	5,3122	7,1392	6,0856	6,0967	20,0000	2,0000	,9167	1,5100	,7100	,0100	,0100	,0100	,1100
Mediana		,2900	,1050	5,0800	6,6500	5,7800	6,1900	20,0000	2,1300	,9000	1,4800	,8200	,0100	,0100	,0100	,1100
Moda		,29	,13	4,68 ^a	5,99 ^a	5,51 ^a	5,78 ^a	19,00 ^a	1,72 ^a	,85 ^a	1,41 ^a	,41 ^a	,01	,01	,01	,11
Desvio Padrão		,10571	,13252	,67799	1,52966	,66841	,23281	,86603	,24269	,07638	,11790	,26287				
Variância		,011	,018	,460	2,340	,447	,054	,750	,059	,006	,014	,069				
Mínimo		,26	,00	4,67	5,99	5,51	5,78	19,00	1,72	,85	1,41	,41	,01	,01	,01	,11
Máximo		,49	,38	6,19	10,63	6,97	6,32	21,00	2,15	1,00	1,64	,90	,0100	,0100	,0100	,1100
Percentis	95												,0100	,0100	,0100	,1100

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	9,838	8	,000	,34667	,2654	,4279
Proteína	3,616	11	,004	,13833	,0541	,2225
Lactose	23,506	8	,000	5,31222	4,7911	5,8334
ST	16,168	11	,000	7,13917	6,1673	8,1111
SNG	27,313	8	,000	6,08556	5,5718	6,5993
pH	78,562	8	,000	6,09667	5,9177	6,2756
Condutividade	69,282	8	,000	20,00000	19,3343	20,6657
SNV	14,274	2	,005	2,00000	1,3971	2,6029
Cloretos	20,788	2	,002	,91667	,7269	1,1064
NaCl	22,184	2	,002	1,51000	1,2171	1,8029
Fosfatos	4,678	2	,043	,71000	,0570	1,3630

CDFU1								
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	3	3	3	3	3	3	3
Média		,49	,89	3,53	5,61	5,12	6,30	13,10
Mediana		,48	,81	3,45	5,58	5,10	6,30	15,00
Moda		,60	,81	3,45 ^a	5,56	4,96 ^a	6,42	15,00
Desvio Padrão		,09	,16	,26	,07	,16	,10	2,85
Variância		,01	,03	,07	,00	,02	,01	8,12
Mínimo		,38	,74	3,28	5,54	4,94	6,17	9,30
Máximo		,60	1,11	3,87	5,71	5,33	6,42	15,00
Percentis 95	

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra							
Valor de Teste = 0							
		t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
						Inferior	Superior
Gordura		15,603	8	,000	,48889	,4166	,5611
Proteína		16,519	8	,000	,88778	,7638	1,0117
Lactose		41,292	8	,000	3,53333	3,3360	3,7307
ST		241,964	8	,000	5,60889	5,5554	5,6623
SNG		97,487	8	,000	5,12000	4,9989	5,2411
pH		191,408	8	,000	6,30000	6,2241	6,3759
Condutividade		13,789	8	,000	13,10000	10,9093	15,2907

PDFU1								
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	3	3	3	3	3	3	3
Média		,4611	,0622	3,4211	4,6422	4,1800	6,2078	13,7667
Mediana		,4200	,0600	3,5800	4,6600	4,3000	6,2800	15,0000
Moda		,37	,00	3,16 ^a	4,58 ^a	4,30	6,28 ^a	10,30 ^a
Desvio Padrão		,09571	,05869	,24502	,14060	,20000	,20407	2,63581
Variância		,009	,003	,060	,020	,040	,042	6,948
Mínimo		,37	,00	3,16	4,37	3,91	5,92	10,30
Máximo		,59	,14	3,70	4,88	4,46	6,40	16,00
Percentis 95	

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
		t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença
						Inferior Superior
Gordura	14,453	8	,000	,46111	,3875	,5347
Proteína	3,181	8	,013	,06222	,0171	,1073
Lactose	41,887	8	,000	3,42111	3,2328	3,6095
ST	99,049	8	,000	4,64222	4,5341	4,7503
SNG	62,700	8	,000	4,18000	4,0263	4,3337
pH	91,260	8	,000	6,20778	6,0509	6,3646
Condutividade	15,669	8	,000	13,76667	11,7406	15,7927

PDFU2								
		Gordura	Proteina	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	3	3	3	3	3	3	3
Média		,5400	,0556	2,0767	3,3644	2,8256	6,2922	10,9000
Mediana		,5300	,0500	2,0900	3,5600	2,9100	6,3300	12,0000
Moda		,44 ^a	,00	2,50	3,62	3,18	6,42	7,70 ^a
Desvio Padrão		,09124	,05270	,37420	,33945	,34950	,12657	2,43875
Variância		,008	,003	,140	,115	,122	,016	5,948
Mínimo		,44	,00	1,62	2,90	2,37	6,12	7,70
Máximo		,65	,13	2,50	3,62	3,18	6,42	13,00
Percentis 95	
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado								
Teste-T de uma amostra								
Valor de Teste = 0								
						95% Intervalo de Confiança da Diferença		
		t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	Inferior	Superior	
Gordura		17,755	8	,000	,54000	,4699	,6101	
Proteina		3,162	8	,013	,05556	,0150	,0961	
Lactose		16,649	8	,000	2,07667	1,7890	2,3643	
ST		29,734	8	,000	3,36444	3,1035	3,6254	
SNG		24,253	8	,000	2,82556	2,5569	3,0942	
pH		149,143	8	,000	6,29222	6,1949	6,3895	
Condutividade		13,409	8	,000	10,90000	9,0254	12,7746	

CDFU2								
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	3	3	3	3	3	3	3
Média		,5667	,8367	2,2378	4,3400	3,7744	6,3411	9,9333
Mediana		,5600	,8200	2,3000	4,5000	3,8200	6,3100	9,8000
Moda		,46 ^a	,76 ^a	2,30	3,77 ^a	3,21 ^a	6,49	9,00 ^a
Desvio Padrão		,09695	,07297	,42225	,33679	,35886	,11129	,87178
Variância		,009	,005	,178	,113	,129	,012	,760
Mínimo		,45	,76	1,64	3,77	3,21	6,21	9,00
Máximo		,69	,97	2,70	4,63	4,17	6,49	11,00
Percentis 95	

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

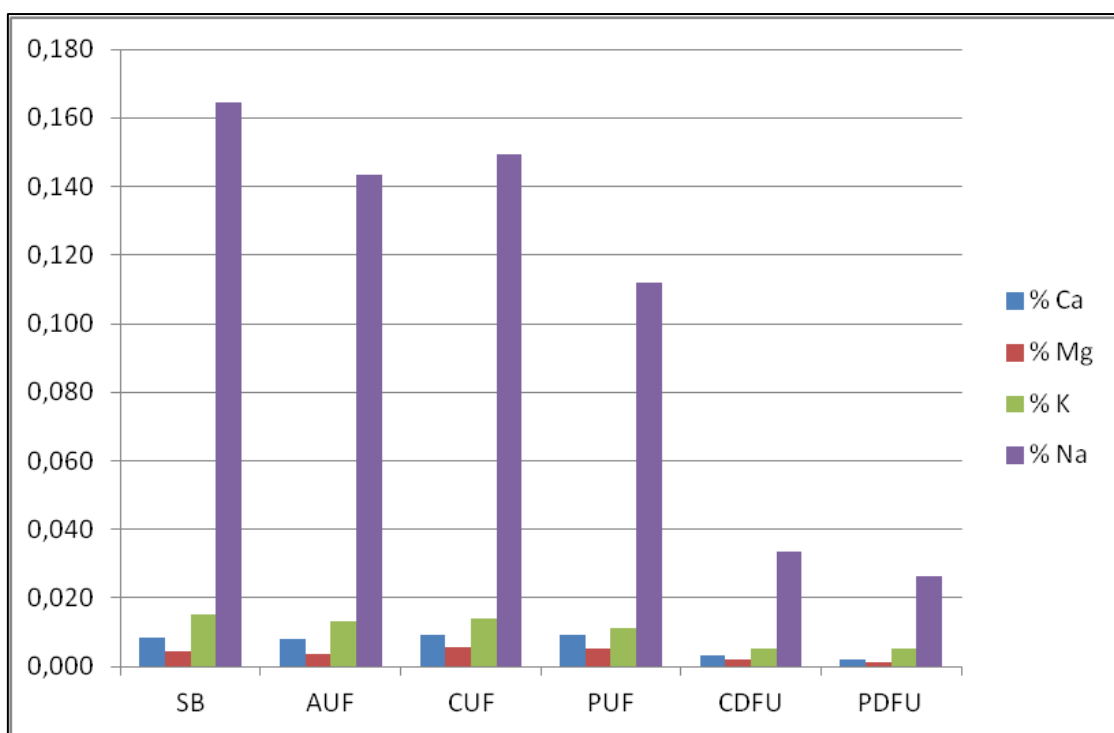
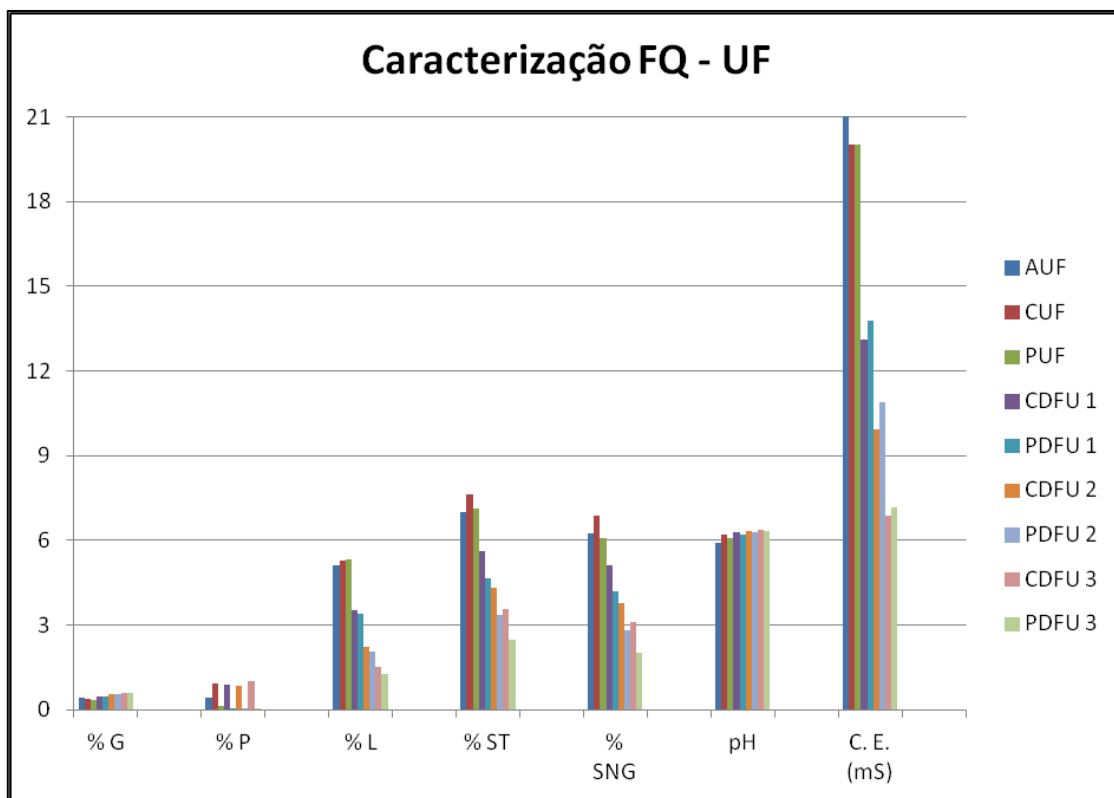
Teste-T de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	17,534	8	,000	,56667	,4921	,6412
Proteína	34,396	8	,000	,83667	,7806	,8928
Lactose	15,899	8	,000	2,23778	1,9132	2,5623
ST	38,660	8	,000	4,34000	4,0811	4,5989
SNG	31,554	8	,000	3,77444	3,4986	4,0503
pH	170,930	8	,000	6,34111	6,2556	6,4267
Condutividade	34,183	8	,000	9,93333	9,2632	10,6034

CDFU3																
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	11
Média		,6122	1,0000	1,5222	3,5650	3,1333	6,3611	6,8667	,4233	,2767	,4600	3,6567	,0000	,0000	,0000	,3000
Mediana		,6000	,9000	1,7100	3,7300	3,3200	6,3300	7,5000	,4300	,2800	,4700	3,6500	,0000	,0000	,0000	,3000
Moda		,51	,81 ^a	1,83	3,16	3,34	6,49	4,90 ^a	,29 ^a	,26 ^a	,43 ^a	2,85 ^a	,00	,00	,00	,30
Desvio Padrão		,09960	,19872	,45373	,62169	,51553	,09968	1,50582	,13013	,01528	,02646	,81002				
Variância		,010	,039	,206	,387	,266	,010	2,268	,017	,000	,001	,656				
Mínimo		,51	,80	,96	2,44	2,55	6,26	4,90	,29	,26	,43	2,85	,00	,00	,00	,30
Máximo		,79	1,38	2,18	4,79	4,10	6,49	8,20	,55	,29	,48	4,47	,00	,00	,00	,30
Percentis 95		,0000	,0000	,0000	,3000
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado																

Teste-T de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	18,441	8	,000	,61222	,5357	,6888
Proteína	17,432	11	,000	1,00000	,8737	1,1263
Lactose	10,065	8	,000	1,52222	1,1735	1,8710
ST	19,864	11	,000	3,56500	3,1700	3,9600
SNG	18,234	8	,000	3,13333	2,7371	3,5296
pH	191,446	8	,000	6,36111	6,2845	6,4377
Condutividade	13,680	8	,000	6,86667	5,7092	8,0241
SNV	5,635	2	,030	,42333	,1001	,7466
Cloretos	31,371	2	,001	,27667	,2387	,3146
NaCl	30,114	2	,001	,46000	,3943	,5257
Fosfatos	7,819	2	,016	3,65667	1,6445	5,6689

PDFU3																
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	
Média		,5844	,0733	1,2644	2,4700	2,0144	6,3222	7,1667	,3867	,2433	,4033	2,6833	,0000	,0000	,0000	
Mediana		,5700	,0750	1,2700	2,7450	2,0800	6,3100	8,0000	,4200	,2500	,4100	3,1700	,0000	,0000	,0000	
Moda		,57 ^a	,00 ^a	1,27 ^a	2,82	2,08	6,23 ^a	5,00 ^a	,28 ^a	,18 ^a	,31 ^a	1,55 ^a	,00	,00	,00	
Desvio Padrão		,07732	,06329	,32791	,44914	,30883	,09365	1,63936	,09452	,06028	,09018	,98475				
Variância		,006	,004	,108	,202	,095	,009	2,688	,009	,004	,008	,970				
Mínimo		,50	,00	,87	1,41	1,61	6,21	5,00	,28	,18	,31	1,55	,00	,00	,00	
Máximo		,68	,21	1,65	2,85	2,35	6,45	8,50	,46	,30	,49	3,33	,00	,00	,00	
Percentis 95		,0000	,0000	,0000	
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado																

Teste-T de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	22,677	8	,000	,58444	,5250	,6439
Proteína	4,014	11	,002	,07333	,0331	,1135
Lactose	11,568	8	,000	1,26444	1,0124	1,5165
ST	19,050	11	,000	2,47000	2,1846	2,7554
SNG	19,568	8	,000	2,01444	1,7771	2,2518
pH	202,537	8	,000	6,32222	6,2502	6,3942
Condutividade	13,115	8	,000	7,16667	5,9065	8,4268
SNV	7,086	2	,019	,38667	,1519	,6215
Cloretos	6,992	2	,020	,24333	,0936	,3931
NaCl	7,746	2	,016	,40333	,1793	,6274
Fosfatos	4,720	2	,042	2,68333	,2371	5,1296



Anexo VIII - Influência de FCV nos fluxos permeados por nanofiltração

FCV				Jp 25 °C (m/s)			
1	2	3	Média	1	2	3	Média
1,00	1,00	1,00	1,00	1,57E-05	1,88E-05	1,39E-05	1,61E-05
1,01	1,01	1,01	1,01	1,38E-05	1,63E-05	1,39E-05	1,47E-05
1,01	1,01	1,01	1,01	1,20E-05	1,66E-05	1,34E-05	1,4E-05
1,02	1,02	1,02	1,02	1,19E-05	1,64E-05	1,35E-05	1,39E-05
1,02	1,02	1,02	1,02	1,18E-05	1,63E-05	1,34E-05	1,39E-05
1,03	1,03	1,03	1,03	1,17E-05	1,63E-05	1,34E-05	1,38E-05
1,04	1,04	1,04	1,04	1,15E-05	1,62E-05	1,34E-05	1,37E-05
1,04	1,04	1,04	1,04	1,16E-05	1,61E-05	1,34E-05	1,37E-05
1,05	1,05	1,05	1,05	1,15E-05	1,62E-05	1,34E-05	1,37E-05
1,05	1,05	1,05	1,05	1,15E-05	1,61E-05	1,34E-05	1,37E-05
1,06	1,06	1,06	1,06	1,14E-05	1,58E-05	1,33E-05	1,35E-05
1,07	1,07	1,07	1,07	1,14E-05	1,61E-05	1,33E-05	1,36E-05
1,09	1,09	1,09	1,09	1,13E-05	1,60E-05	1,33E-05	1,35E-05
1,10	1,10	1,10	1,10	1,12E-05	1,60E-05	1,32E-05	1,35E-05
1,11	1,11	1,11	1,11	1,12E-05	1,59E-05	1,32E-05	1,34E-05
1,13	1,13	1,13	1,13	1,11E-05	1,59E-05	1,32E-05	1,34E-05
1,16	1,16	1,16	1,16	1,10E-05	1,58E-05	1,31E-05	1,33E-05
1,19	1,19	1,19	1,19	1,10E-05	1,57E-05	1,31E-05	1,33E-05
1,22	1,22	1,22	1,22	1,09E-05	1,56E-05	1,30E-05	1,32E-05
1,26	1,26	1,26	1,26	1,08E-05	1,55E-05	1,29E-05	1,31E-05
1,30	1,30	1,30	1,30	1,07E-05	1,54E-05	1,28E-05	1,3E-05
1,34	1,34	1,34	1,34	1,06E-05	1,54E-05	1,26E-05	1,29E-05
1,38	1,38	1,38	1,38	1,05E-05	1,53E-05	1,26E-05	1,28E-05
1,42	1,42	1,42	1,42	1,04E-05	1,52E-05	1,25E-05	1,27E-05
1,47	1,47	1,47	1,47	1,03E-05	1,51E-05	1,24E-05	1,26E-05
1,52	1,52	1,52	1,52	1,02E-05	1,51E-05	1,24E-05	1,26E-05
1,58	1,58	1,58	1,58	1,01E-05	1,50E-05	1,23E-05	1,25E-05
1,64	1,64	1,64	1,64	1,01E-05	1,49E-05	1,22E-05	1,24E-05
1,70	1,70	1,70	1,70	9,92E-06	1,49E-05	1,21E-05	1,23E-05
1,77	1,77	1,77	1,77	9,86E-06	1,48E-05	1,20E-05	1,22E-05
1,84	1,84	1,84	1,84	9,75E-06	1,47E-05	1,20E-05	1,21E-05
2,01	2,01	2,01	2,01	9,53E-06	1,44E-05	1,18E-05	1,19E-05
2,22	2,22	2,22	2,22	9,31E-06	1,42E-05	1,16E-05	1,17E-05
2,46	2,50	2,46	2,48	9,12E-06	1,41E-05	1,14E-05	1,15E-05
2,69	2,69	2,69	2,69	8,63E-06	1,39E-05	1,18E-05	1,14E-05
2,92	2,92	2,92	2,92	8,68E-06	1,38E-05	1,13E-05	1,13E-05

Estatísticas		
Jp 25 °C (m/s)		
N	Válido	36
	Omisso	0
Média		1,31E-5
Mediana		1,32E-5
Moda		1,13E-5 ^a
Desvio Padrão		9,64E-7
Variância		9,29E-13
Percentis	95	1,49E-5
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado		

Anexo IX – Ensaios de nanofiltração em modo de diafiltração

DF 1		DF 2		DF 3		Média t (H)
t (H)	Jp	t (H)	Jp	t (H)	Jp	
0,0124	1,66E-05	0,0143	1,45E-05	0,0136	1,52E-05	0,0134
0,0316	1,32E-05	0,0319	1,31E-05	0,0315	1,33E-05	0,0317
0,0495	1,26E-05	0,0498	1,26E-05	0,0489	1,28E-05	0,0494
0,0674	1,24E-05	0,0673	1,25E-05	0,0664	1,26E-05	0,0670
0,0864	1,21E-05	0,0854	1,22E-05	0,0836	1,25E-05	0,0851
0,1038	1,21E-05	0,1029	1,22E-05	0,1019	1,23E-05	0,1029
0,1400	1,19E-05	0,1384	1,21E-05	0,1370	1,22E-05	0,1385
0,1774	1,18E-05	0,1765	1,19E-05	0,1745	1,20E-05	0,1761
0,2160	1,16E-05	0,2151	1,17E-05	0,2111	1,19E-05	0,2141
0,2543	1,15E-05	0,2532	1,16E-05	0,2503	1,17E-05	0,2526
0,2917	1,15E-05	0,2920	1,15E-05	0,2884	1,17E-05	0,2907
0,3741	1,12E-05	0,3726	1,13E-05	0,3756	1,12E-05	0,3741
0,4533	1,11E-05	0,4544	1,11E-05	0,4543	1,12E-05	0,4540
0,5377	1,09E-05	0,5408	1,09E-05	0,5387	1,10E-05	0,5391
0,6250	1,07E-05	0,6300	1,07E-05	0,6954	1,10E-05	0,6501
0,7150	1,06E-05	0,7234	1,05E-05	0,6608	1,09E-05	0,6997
0,8064	1,04E-05	0,9029	1,03E-05	0,7471	1,08E-05	0,8188

Estatísticas		
Jp 25 °C (m/s)		
N	Válido	51
	Omisso	0
Média		1,19E-5
Mediana		1,17E-5
Moda		1,09E-5 ^a
Desvio Padrão		1,18E-6
Variância		1,39E-12
Percentis	95	1,48E-5
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado		

Anexo X – Caracterização física e química das correntes fraccionadas por ultrafiltração

	Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11
Média		,4778	,1300	3,7211	5,2067	4,6867	6,2867	21,2222	3,6200	,7667	1,2667	28,7267	,0090	,0000	,0100
Mediana		,4400	,1200	4,5900	5,9100	5,4700	6,2700	26,0000	1,8200	,8000	1,3100	32,7000	,0090	,0000	,0100
Moda		,43 ^a	,10	1,82	3,18 ^a	2,61 ^a	6,18 ^a	11,00 ^a	1,26 ^a	,43 ^a	,72 ^a	15,23 ^a	,01	,00	,01
Desvio Padrão		,06942	,03593	1,43039	1,50206	1,56861	,09192	7,71002	3,61353	,32130	,52634	12,01335			
Variância		,005	,001	2,046	2,256	2,461	,008	59,444	13,058	,103	,277	144,321			
Mínimo		,42	,09	1,81	3,18	2,61	6,18	11,00	1,26	,43	,72	15,23	,01	,00	,01
Percentis	95												,0090	,0000	,0100

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra - Valor de Teste = 0

	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	20,647	8	,000	,47778	,4244	,5311
Proteína	12,534	11	,000	,13000	,1072	,1528
Lactose	7,804	8	,000	3,72111	2,6216	4,8206
ST	12,008	11	,000	5,20667	4,2523	6,1610
SNG	8,963	8	,000	4,68667	3,4809	5,8924
pH	205,170	8	,000	6,28667	6,2160	6,3573
Condutividade	8,258	8	,000	21,22222	15,2958	27,1487
SNV	1,735	2	,225	3,62000	-5,3565	12,5965
Cloretos	4,133	2	,054	,76667	-,0315	1,5648
NaCl	4,168	2	,053	1,26667	-,0408	2,5742
Fosfatos	4,142	2	,054	28,72667	-1,1162	58,5695

ANF

PNF															
	Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11
Média		,5800	,0417	,0000	1,0933	,4389	6,2022	16,6667	1,2233	,9867	1,6300	,0000	,0100	,0100	,0100
Mediana		,5900	,0300	,0000	1,0300	,4400	6,1100	18,0000	1,0800	1,2300	2,0300	,0000	,0100	,0100	,0100
Moda		,59 ^a	,01	,00	1,03	,44	6,11 ^a	11,00	,49 ^a	,39 ^a	,66 ^a	,00	,01	,01	,01
Desvio Padrão		,02345	,04648	,00000	,38707	,01764	,30124	4,55522	,81451	,51965	,84433	,00000			
Variância		,001	,002	,000	,150	,000	,091	20,750	,663	,270	,713	,000			
Mínimo		,54	,00	,00	,57	,42	5,98	11,00	,49	,39	,66	,00	,01	,01	,01
Percentis	95			,0000								,0000	,0100	,0100	,0100

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra

Valor de Teste = 0

	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	74,194	8	,000	,58000	,5620	,5980
Proteína	3,105	11	,010	,04167	,0121	,0712
ST	9,785	11	,000	1,09333	,8474	1,3393
SNG	74,648	8	,000	,43889	,4253	,4524
pH	61,767	8	,000	6,20222	5,9707	6,4338
Condutividade	10,976	8	,000	16,66667	13,1652	20,1681
SNV	2,601	2	,121	1,22333	-,8000	3,2467
Cloretos	3,289	2	,081	,98667	-,3042	2,2775
NaCl	3,344	2	,079	1,63000	-,4674	3,7274

PNF

		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	11
Média		,4711	,2308	7,6178	7,0775	8,5522	6,2733	18,2222	1,9733	1,0833	1,7833	30,0533	,0100	,0100	,0140	,1500
Mediana		,5000	,2250	7,2700	7,8150	8,2300	6,2800	18,0000	2,0500	1,1100	1,8300	32,7000	,0100	,0100	,0140	,1500
Moda		,50	,21	5,49 ^a	6,90 ^a	6,40 ^a	6,21 ^a	15,00 ^a	1,46 ^a	,78 ^a	1,28 ^a	18,41 ^a	,01	,01	,01	,15
Desvio Padrão		,04595	,02151	2,02291	3,90272	2,02598	,05657	3,11359	,47962	,29092	,48170	10,57147				
Variância		,002	,000	4,092	15,231	4,105	,003	9,694	,230	,085	,232	111,756				
Mínimo		,41	,21	5,44	1,02	6,36	6,20	14,00	1,46	,78	1,28	18,41	,01	,01	,01	,15
Percentis	95	,0100	,0100	,0140	,1500

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra

Valor de Teste = 0

	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	30,760	8	,000	,47111	,4358	,5064
Proteína	37,167	11	,000	,23083	,2172	,2445
Lactose	11,297	8	,000	7,61778	6,0628	9,1727
ST	6,282	11	,000	7,07750	4,5978	9,5572
SNG	12,664	8	,000	8,55222	6,9949	10,1095
pH	332,694	8	,000	6,27333	6,2299	6,3168
Condutividade	17,557	8	,000	18,22222	15,8289	20,6155
SNV	7,126	2	,019	1,97333	,7819	3,1648
Cloretos	6,450	2	,023	1,08333	,3607	1,8060
NaCl	6,412	2	,023	1,78333	,5867	2,9799

CNF

PDFN 1

		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	0	0	0	0	0	0	0
Média		,6322	,0433	,0000	1,0911	,4589	6,0378	12,1111
Mediana		,6300	,0400	,0000	1,0900	,4600	6,0300	12,0000
Moda		,63	,03 ^a	,00	1,09	,45 ^a	6,03 ^a	8,00
Desvio Padrão		,00667	,01323	,00000	,01833	,01453	,09203	3,40751
Variância		,000	,000	,000	,000	,000	,008	11,611
Mínimo		,62	,03	,00	1,07	,44	5,91	8,00
Percentis	95	.	.	,0000

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra

Valor de Teste = 0

	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença	
					Inferior	Superior
Gordura	284,500	8	,000	,63222	,6271	,6373
Proteína	9,827	8	,000	,04333	,0332	,0535
ST	178,545	8	,000	1,09111	1,0770	1,1052
SNG	94,749	8	,000	,45889	,4477	,4701
pH	196,821	8	,000	6,03778	5,9670	6,1085
Condutividade	10,663	8	,000	12,11111	9,4919	14,7304

CDFN 1								
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	0	0	0	0	0	0	0
Média		,5333	,2500	7,9300	9,4156	8,8811	6,2844	14,3333
Mediana		,5300	,2600	7,6100	9,1400	8,5800	6,3000	14,0000
Moda		,53	,27	5,64 ^a	12,03	6,54 ^a	6,35	14,00
Desvio Padrão		,01936	,02828	2,12625	2,13529	2,14567	,05961	2,82843
Variância		,000	,001	4,521	4,559	4,604	,004	8,000
Mínimo		,51	,21	5,64	7,08	6,54	6,20	10,00
Percentis 95	
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado								
Teste-T de uma amostra								
Valor de Teste = 0								
		t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença		
						Inferior	Superior	
Gordura		82,624	8	,000	,53333	,5184	,5482	
Proteína		26,517	8	,000	,25000	,2283	,2717	
Lactose		11,189	8	,000	7,93000	6,2956	9,5644	
ST		13,229	8	,000	9,41556	7,7742	11,0569	
SNG		12,417	8	,000	8,88111	7,2318	10,5304	
pH		316,304	8	,000	6,28444	6,2386	6,3303	
Condutividade		15,203	8	,000	14,33333	12,1592	16,5075	

PDFN 2								
		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade
N	Válido	9	9	9	9	9	9	9
	Omisso	0	0	0	0	0	0	0
Média		,6667	,0556	,0000	1,1422	,4733	6,0333	8,7000
Mediana		,6700	,0600	,0000	1,1400	,4700	6,0000	9,0000
Moda		,65 ^a	,06	,00	1,10 ^a	,45 ^a	6,14	6,00 ^a
Desvio Padrão		,01323	,00882	,00000	,03308	,02500	,08261	2,41039
Variância		,000	,000	,000	,001	,001	,007	5,810
Mínimo		,65	,04	,00	1,10	,45	5,95	5,50
Percentis 95		.	.	,0000
a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado								
Teste-T de uma amostra								
Valor de Teste = 0								
		t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença		
						Inferior	Superior	
Gordura		151,186	8	,000	,66667	,6565	,6768	
Proteína		18,898	8	,000	,05556	,0488	,0623	
ST		103,580	8	,000	1,14222	1,1168	1,1677	
SNG		56,800	8	,000	,47333	,4541	,4926	
pH		219,092	8	,000	6,03333	5,9698	6,0968	
Condutividade		10,828	8	,000	8,70000	6,8472	10,5528	

		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	11
Média		,5989	,2650	7,6000	9,5292	8,5656	6,3322	7,7889	,7333	,2700	,4467	28,9933	,0000	,0100	,0100	,0500
Mediana		,5900	,2700	7,8900	9,5500	8,9100	6,3400	8,5000	,8500	,2700	,4500	29,5200	,0000	,0100	,0100	,0500
Moda		,58 ^a	,27	4,80	6,28 ^a	5,70	6,28 ^a	8,50	,43 ^a	,22 ^a	,36 ^a	18,41 ^a	,00	,01	,01	,05
Desvio Padrão		,02147	,04796	2,32483	2,64714	2,35904	,05167	1,38062	,26502	,05000	,08505	10,33007				
Variância		,000	,002	5,405	7,007	5,565	,003	1,906	,070	,003	,007	106,710				
Mínimo		,58	,20	4,76	6,24	5,67	6,26	5,90	,43	,22	,36	18,41	,00	,01	,01	,05
Percentis	95												,0000	,0100	,0100	,0500

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra - Valor de Teste = 0						
t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença		
				Inferior	Superior	
Gordura	83,669	8	,000	,59889	,5824	,6154
Proteína	19,141	11	,000	,26500	,2345	,2955
Lactose	9,807	8	,000	7,60000	5,8130	9,3870
ST	12,470	11	,000	9,52917	7,8473	11,2111
SNG	10,893	8	,000	8,56556	6,7522	10,3789
pH	367,677	8	,000	6,33222	6,2925	6,3719
Condutividade	16,925	8	,000	7,78889	6,7277	8,8501
SNV	4,793	2	,041	,73333	,0750	1,3917
Cloretos	9,353	2	,011	,27000	,1458	,3942
NaCl	9,097	2	,012	,44667	,2354	,6579
Fosfatos	4,861	2	,040	28,99333	3,3320	54,6547

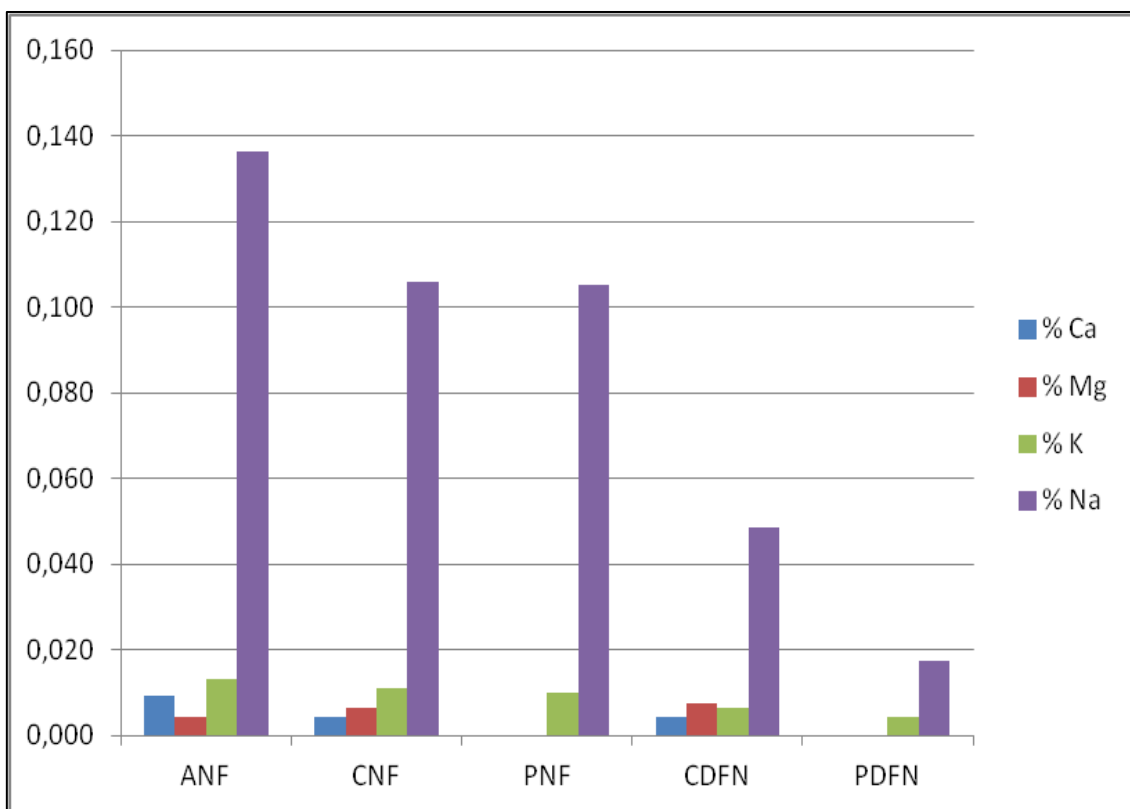
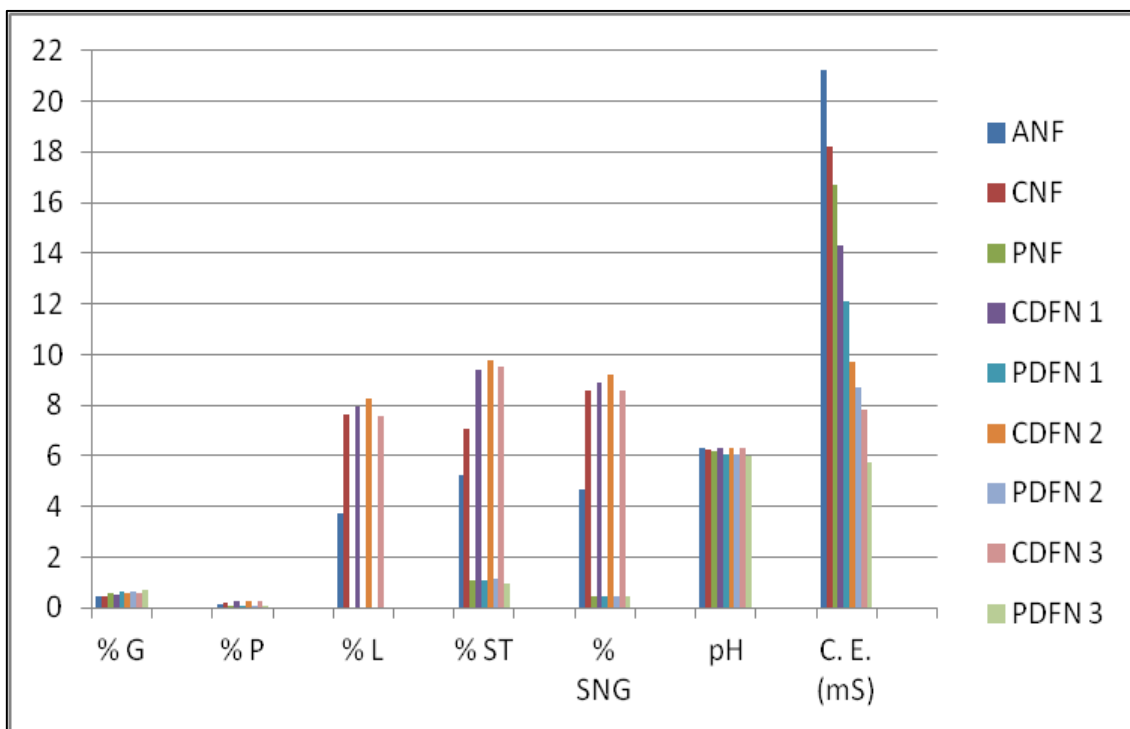
CDFN 3

		Gordura	Proteína	Lactose	ST	SNG	pH	Condutividade	SNV	Cloretos	NaCl	Fosfatos	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sódio
N	Válido	9	12	9	12	9	9	9	3	3	3	3	1	1	1	1
	Omisso	3	0	3	0	3	3	3	9	9	9	9	11	11	11	11
Média		,6900	,0517	,0000	,9917	,4744	5,9944	5,7222	,1867	,2033	,3333	,0000	,0000	,0000	,0000	,0200
Mediana		,7000	,0600	,0000	1,1500	,4700	5,9600	6,8000	,1800	,2000	,3300	,0000	,0000	,0000	,0000	,0200
Moda		,70	,06	,00	1,17	,45 ^a	5,96	7,00	,12 ^a	,18 ^a	,29 ^a	,00	,00	,00	,00	,02
Desvio Padrão		,01500	,02125	,00000	,36331	,02506	,08691	1,76902	,07024	,02517	,04509	,00000				
Variância		,000	,000	,000	,132	,001	,008	3,129	,005	,001	,002	,000				
Mínimo		,67	,00	,00	,13	,45	5,90	3,00	,12	,18	,29	,00	,00	,00	,00	,02
Percentis	95			,0000								,0000	,0000	,0000	,0000	,0200

a. Ha várias modas. O menor valor é mostrado

Teste-T de uma amostra						
Valor de Teste = 0						
t	gl	Sig. (bilateral)	Diferença média	95% Intervalo de Confiança da Diferença		
				Inferior	Superior	
Gordura	138,000	8	,000	,69000	,6785	,7015
Proteína	8,423	11	,000	,05167	,0382	,0652
ST	9,455	11	,000	,99167	,7608	1,2225
SNG	56,807	8	,000	,47444	,4552	,4937
pH	206,927	8	,000	5,99444	5,9276	6,0612
Condutividade	9,704	8	,000	5,72222	4,3624	7,0820
SNV	4,603	2	,044	,18667	,0122	,3611
Cloretos	13,994	2	,005	,20333	,1408	,2658
NaCl	12,804	2	,006	,33333	,2213	,4453

PDFN 3



Anexo XI – Caracterização das correntes fraccionadas por ultrafiltração e nanofiltração

Contagem total de mesófilos

Amostra	Contagem						
	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
SB	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	83
CDFU	> 300	> 300	> 300	> 300	122	/	/
PDFU	40	7	0	0	0	/	/
ANF	21	6	0	0	0	/	/
CNF	55	6	0	0	0	/	/
PNF	0	0	0	0	0	/	/
CDFN	106	34	0	0	0	/	/
PDFN	0	0	0	0	0	/	/